

UDC 669.245.018.85 : 669.24'26'27'25 : 669.24'26'25 :
669.24'26'25'28'71'295'781'296 : 669'24'26'28'27'25'71'295 :
620.172.251.283 : 546.291 : 621.039.53

論 文

数種のニッケル基超耐熱合金の不純ヘリウム中クリープ破断強度*

渡 辺 力 蔵**・千 葉 芳 孝***

Creep Rupture Strength of Several Nickel-Base Superalloys in Impure Helium

Rikizo WATANABE and Yoshitaka CHIBA

Synopsis:

In order to estimate long-term creep rupture strengths of pre-selected alloys for intermediate heat-exchangers of a very high temperature gas cooled reactor, a creep rupture test in impure helium has been conducted with respect to three newly developed nickel-base alloys and Inconel 617 and the result have been discussed in comparison with those in air.

Solid solution strengthened 16% Cr-20% W-30%Co-Ni alloy and 23%Cr-18%W-Ni alloy indicate almost the same short-term creep rupture strength in helium as that in air. Long-term creep rupture strengths of these alloys in helium, however, seem to be higher than those in air because crack growth is caused only by mechanical stress in helium, while it is accelerated by oxidation following nitriding in air.

Inconel 617 indicates significantly lower creep rupture strength in helium than that in air. One of the causes is the difference of crack growth mechanism, but a more significant cause should be made clear.

Precipitation hardened 18%Cr-4%Mo-6%W-10%Co-2%Al-2.5%Ti-Ni alloy gives a slightly lower short-term creep rupture strength in helium than that in air, but the long-term creep rupture strength in helium seems to be higher than that in air.

1. 緒 言

筆者らこれまで原子力製鉄用高温ガス炉の中間熱交換器材料としていくつかの Ni 基超耐熱合金を開発してきたが¹⁾²⁾, 開発の過程ではこれらの合金のクリープ破断特性は大気中の試験によつて評価した。しかし高温ガス炉の中間熱交換器は微量の不純物を含んだ He 中で使用され, このような不純 He 雰囲気中のクリープ破断挙動は大気中とかなり異なる場合のあることが報告されている³⁻¹⁴⁾。そこで開発した合金について 1000°C における He 中のクリープ破断試験を行ない, 大気中の試験結果と比較し, 実用上問題となる長時間側の挙動を推測した。

2. 試料および実験方法

Table 1 に試料の化学組成を示す。SSS410とSSS113M

はそれぞれ Ni-Co-Cr-W 系および Ni-Cr-W 系の固溶強化型合金であり, これらの比較材として既存の固溶強化型合金の中では最強の強度をもつとされている Inconel 617 も同時に実験した。R4286 は Al および Ti を含んだ析出強化型合金であり, 熱交換器用チューブ材料として必要な加工性を保持するために Al および Ti の量を必要最小限に抑えたものである。試料のうち SSS410, SSS113M-A および R4286 は 20 mm φ 前後の圧延棒材であり, SSS113M-B は 180 mm φ のピレットである。Inconel 617 は INCO 社製の 13 mm 厚板材である。熱処理は SSS410 と SSS113M のいずれも 1250°C × 1hr 空冷とし, R4286 は 1200°C × 2hr 空冷 + 1050°C × 4hr 空冷とした。Inconel 617 は受入れままの固溶処理状態で試験を行なつた。各試料の結晶粒度は Table 1 に示した。試験片は大気および He 中のいずれの試験でも平行部を 6 mm φ × 30 mm とし, 試験片

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和51年3月24日受付 (Received March 24, 1976)

** 日立金属(株)安来工場冶金研究所 (Metallurgical Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals, Ltd., Yasugi-cho Yasugi 692)

Table 1. Chemical compositions (%) and grain-sizes of samples.

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	B	Zr	Grain size (ASTM No.)	
SSS410	0.031	0.04	0.01	Bal.	31.00	16.17	—	20.15	—	0.63	—	0.070	1.5	
SSS113M	A	0.038	Tr.	0.01	Bal.	—	21.77	—	17.99	—	0.34	—	0.048	1.0
	B	0.035	0.04	Tr.	Bal.	—	22.64	—	17.69	—	0.47	—	0.032	1.5
Inconel 617	0.080	0.16	0.05	Bal.	12.20	20.51	8.70	—	0.65	0.58	0.0035	0.012	1.0	
R 4286	0.046	0.06	Tr.	Bal.	10.65	18.89	3.98	5.80	2.13	2.41	0.0036	0.054	1.0	

Table 2. Helium compositions (ppm).

Symbol	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	H ₂ O	He
A	5.0~6.4	17~22	1.6~2.1	9~12	≤ 1	≤ 5	≤ 2	Bal.
B	4.0~7.0	170~230	1.5~2.5	80~120	≤ 1	≤ 5	≤ 3	Bal.

の支持方式は大気中試験ではネジ式, He 中試験では引掛式とした。

He 中の試験に用いた試験機はシングル型でこ式高温クリープ破断試験機であり, 雰囲気ガスはレトルト上部から下部に向って流れるような構造になっている。試験に用いた He の組成は Table 2 に示す 2 種類で, あらかじめボンベで組成を調整したものである。Table 2 の A, B の He 組成はそれぞれ低温および高温の高温ガス炉の He 組成を近似したものであり¹⁵⁾, A 組成に比べ B 組成の方が H₂/H₂O および CO/CO₂ が高くなっている。本研究では B 組成を重点的に実験した。試験開始時のレトルト内の雰囲気調整は, 脱気-He ガス流入の操作を 3 回繰り返し, 空気の混入を極力防ぐようにした。試験中の He の流量は, 50 ml/min と 200 ml/min の流量での予備試験により, 両者で結果に差のないことを確認した上で, 50 ml/min とした。レトルト内の He ガスによる内圧は 0.7 kg/cm² 程度であり, 内圧による応力の増加は小さいものとして無視した。クリープ伸びはプルロッドの変位をダイヤルゲージにより測定して求めた。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断試験結果

Fig. 1 に各合金の 1000°C における大気中および He 中のクリープ破断時間-応力線図を示す。SSS410 と SSS113M は大気中および A, B 両組成 He 中でクリープ破断強度にほとんど差がみられず, いずれも 1 本の直線で示してある。これに対し Inconel 617 は大気中と B 組成 He 中でクリープ破断強度が大幅に異なり, とくに長

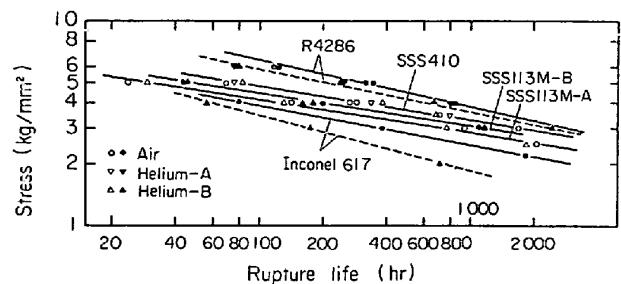


Fig. 1. Result of creep rupture test at 1000°C, showing little difference between creep rupture strength in air and that in helium with respect to SSS410 and SSS113M and significant difference with respect to Inconel 617.

時間側で B 組成 He 中のクリープ破断強度の低下が著しくなっている。R4286 は A, B 両組成 He 間でのクリープ破断強度の差はほとんどなく, また He 中と大気中のクリープ破断強度を比較しても, 短時間側で前者の方がやや低い傾向があるが大差はない。

Fig. 2 には各合金のクリープ破断時間と伸びおよび絞りとの関係を示す。全般に長時間側ほどクリープ破断伸びおよび絞りは低下する傾向があるが, He 中と大気中でのクリープ破断伸びおよび絞りは SSS410 を除き明瞭な差が認められない。SSS410 では A, B いずれの組成の He 中でも大気中に比べクリープ破断伸びおよび絞りが明らかに大きく, とくに絞りの差が顕著である。しかし長時間側では差が小さくなっていくようである。

Fig. 3 および 4 にそれぞれ SSS410 と SSS113M の大気中および B 組成 He 中のクリープ曲線の比較を示すが両雰囲気中のクリープ曲線は 2 次クリープ段階までは大

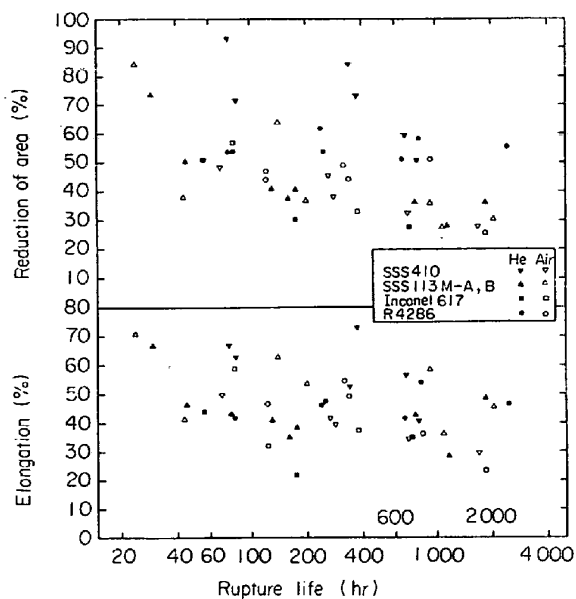


Fig. 2. Relation between creep rupture life and elongation or reduction of area at 1000 °C, showing that there is little difference between either elongation or reduction of area in helium and that in air except for SSS410.

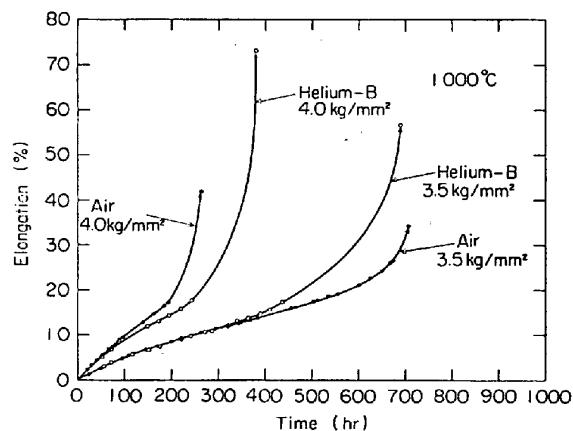


Fig. 3. Comparison of creep curves of SSS410 in air and those in helium, showing little difference between them except for tertiary creep.

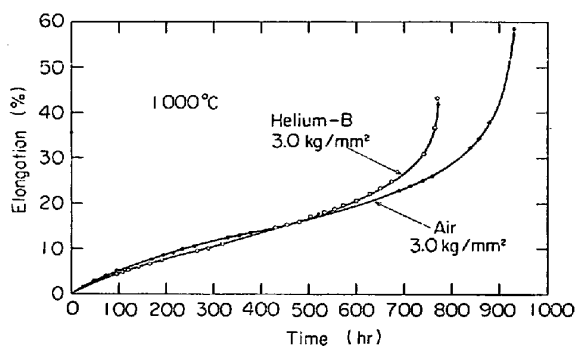


Fig. 4. Comparison of creep curve of SSS113M-A in air and that in helium, showing little difference between them except for tertiary creep.

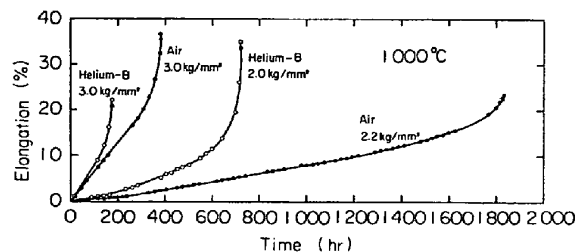


Fig. 5. Comparison of creep curves of Inconel 617 in air and those in helium, showing significant difference between them.

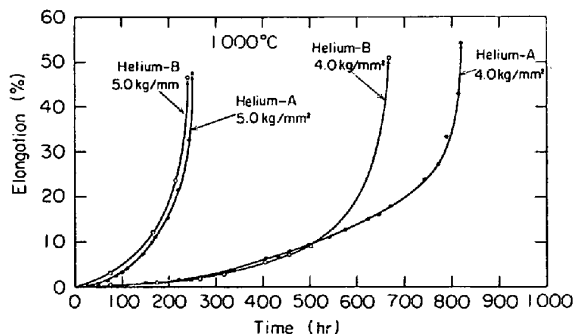


Fig. 6. Comparison of creep curves of R4286 in helium-A and those in helium-B, showing little difference between them except for tertiary creep.

差なく、3次クリープ段階で若干の差を生じているだけである。これに対し Fig. 5 に示す Inconel 617 の場合は大気中と B 組成 He 中とでクリープのかなり早い段階から差が生じており、両雰囲気中でのクリープ挙動に本質的な相違があることがわかる。Fig. 6 には R4286 の A, B 両組成 He 中でのクリープ曲線の比較を示すが、3次クリープ段階を除き両雰囲気間にクリープ曲線上の相違は認められない。

3.2 クリープ破断試験片の性状

Fig. 7 にクリープ破断後の各試験片の破断部から軸方

向に 10 mm の間の表面からのクラックの深さを、1 mm 間隔ごとの最大クラックの平均値として示す。SSS410 と SSS113M は He 中に比べ大気中の方が全般にクラックが深く、とくに長時間側でのクラック深さの増大の割合が大きい。一方 Imconel 617 では逆に大気中よりも B 組成 He 中の方がクラックが深く、大気中での長時間側のクラック深さの増大する傾向は SSS410 や SSS113M ほど大きくない。R4286 は SSS410 や SSS113M と同様、大気中の方が A, B 両組成 He 中よりもクラックが深い。

Photo. 1 に SSS410 の大気中のクリープ破断試験片のクラック近傍の組織を示す。クラックは粒界にそつて進展しており、クラックの周辺には多数の窒化物の析出が認められる。クラック部を詳細に観察するとクラックの進展機構は、まずクラック近傍の粒界に連続的な粗大窒化物が生成し、ついでこの粒界窒化物が酸化され、そのあとにこの酸化物にそつてクラックが進展していくようである。Photo. 2 は Photo. 1 の A, B 部の拡大写真であるが、A は粒界に生成した白色の窒化物にそつて酸化が進行している状態、B は粒界の酸化がほぼ完了し、一

つの結晶粒のまわりを酸化物が連続的にとり囲んだ状態を示す。SSS113M のクラック周辺の組織もほぼ同様で SSS410 ほどクラック進展の粒界指向性は少ないが、ク

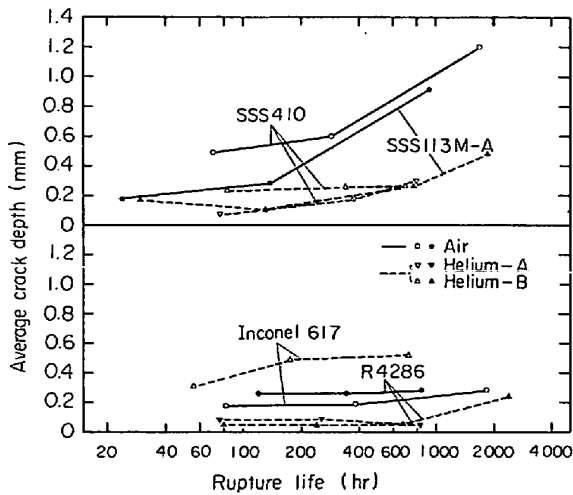


Fig. 7. Average crack depth of creep-ruptured test pieces as a function of creep rupture life, showing that cracks are deeper in air than in helium with respect to SSS410, SSS113M and R4286 but the reverse is valid as for Inconel 617.



Photo. 1. Crack of SSS410 test piece ruptured in air at 1680 hours, showing a lot of nitrides around crack. (x100)



Photo. 2. Expanded photographs of A and B parts in Photo. 1, showing partial intergranular oxidation following nitriding (A) and complete intergranular oxidation (B). (x500)



Photo. 3. SEM photograph of nitrated part of SSS 113 M-A test piece ruptured in air at 930 hours. Large blocky gray phases are chromium-tungsten nitrides, white phases are tungsten solid solutions, black phases around white phases are chromium nitrides and small black particles in the large blocky gray phases or in matrix are titanium nitrides. (×2000)

ラック周辺にできた粗大窒化物にそつて酸化が進み、ついでこの窒化物にそつてクラックが進展している。

Photo. 3には SSS113M の大気中クリープ破断試験片のクラック近傍窒化物の走査電顕写真を示す。走査電顕にとりつけた非分散型分析装置および EPMA により析出相の同定を行なつたところ、Photo. 3で灰色の粗大析出相は Cr-W の窒化物、白色の相は少量の Cr と Ni を含んだ W の固溶体、白色相のまわりの黒色相は Cr の窒化物、灰色の粗大析出物中およびマトリックス中に析出した微細な黒色の相は Ti の窒化物と判明した。これらの窒化物のうち Cr の窒化物と Cr-W の窒化物の関係は、大気中の窒素を吸収してまず Cr の窒化物が生成し、ついでこの Cr の窒化物が W の固溶体やマトリックスと反応して Cr-W の窒化物を生成するように思われる。SSS410 の窒化物の析出形態も SSS113M と本質的には同じであり、Photo. 2 A の粒界の粗大白色相は Cr-W の窒化物である。

Photo. 4には SSS410 と SSS113M の B 組成 He 中クリープ破断試験片のクラック部の走査電顕写真を示す。いずれの合金も大気中の場合のようなクラック近傍の窒化はまったくなく、また内部酸化も生じていない。SSS410 では M_6C 炭化物が粒界に優先的に析出しており、この粒界炭化物にそつてクラックが進展している場合が多いが、SSS113M では Photo. 4 で白く見える W

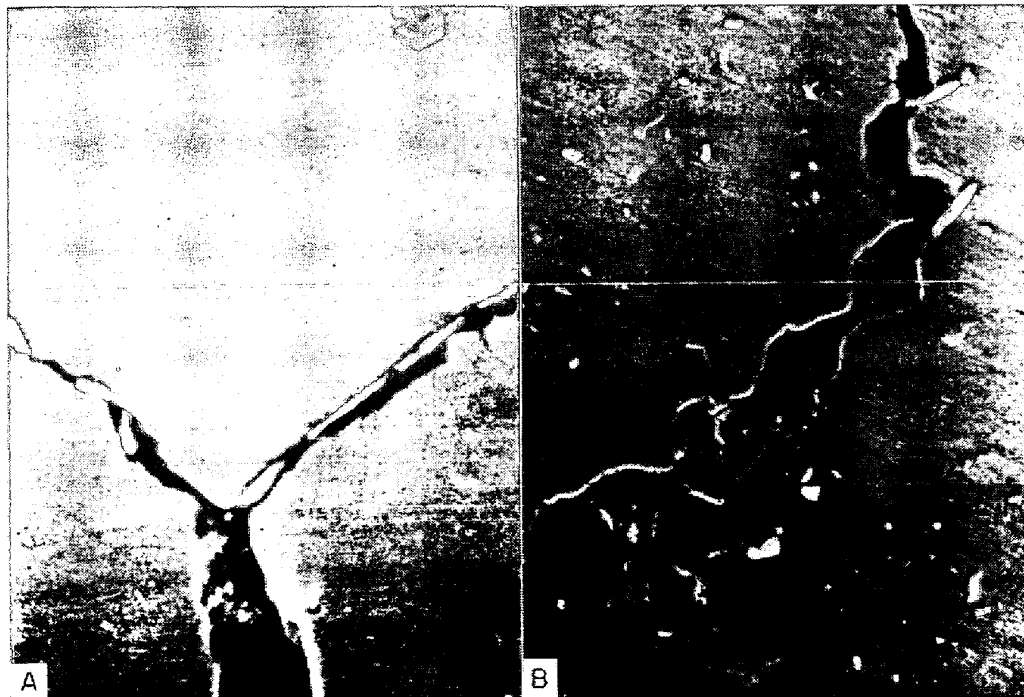


Photo. 4. SEM photographs of cracks of SSS410 (A, ×2000) and SSS113 M-A (B, ×1000) test pieces ruptured in helium-B at 690 and 770 hours respectively. There are M_6C carbides along grain boundary in SSS410, and both of white tungsten solid solutions and gray $M_{23}C_6$ carbides in SSS113M.

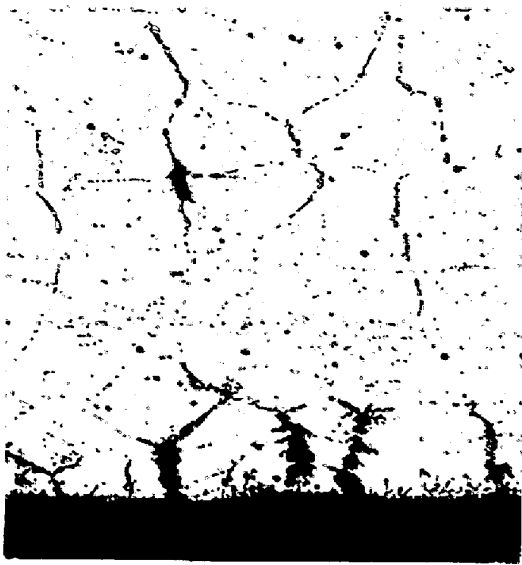


Photo. 5. Cracks of Inconel 617 test piece ruptured in air at 1830 hours, showing also stringer-like titanium nitrides at the front of cracks. ($\times 100$)

の固溶体と灰色にみえる $M_{23}C_6$ 炭化物が粒界、粒内を問わずほぼ一様に析出しており、クラックは必ずしも粒界にそつて進展しているわけではない。いずれにしても大気中の場合に比べクラック先端が非常に鋭く、クラックは純粹に機械的な応力によつて進展していくものと考えられる。SSS410 の A 組成 He 中におけるクラックの挙動も B 組成 He 中の場合と同様である。

Photo. 5 には Inconel 617 の大気中のクリープ破断試験片のクラック近傍の組織を示す。SSS410 や SSS113M に比べ大気中のクラックは浅く、また酸化がクラックの

進展を促進するような現象も認められない。表面付近にストリンガー状に分布した粒状の相は試験中の窒化により生成した TiN であり、窒化物の形態も SSS410 や SSS113M とは著しく異なっている。また表面から一様に Al_2O_3 の内部酸化が認められる。B 組成 He 中ではクラックは大気中に比べ先端が非常に鋭い形状をしており、Photo. 6 の走査電顕写真に示すようにクラックの表



Photo. 6. SEM photograph of crack of Inconel 617 test piece ruptured in helium-B at 720 hours, showing also alumina around crack. ($\times 1000$)

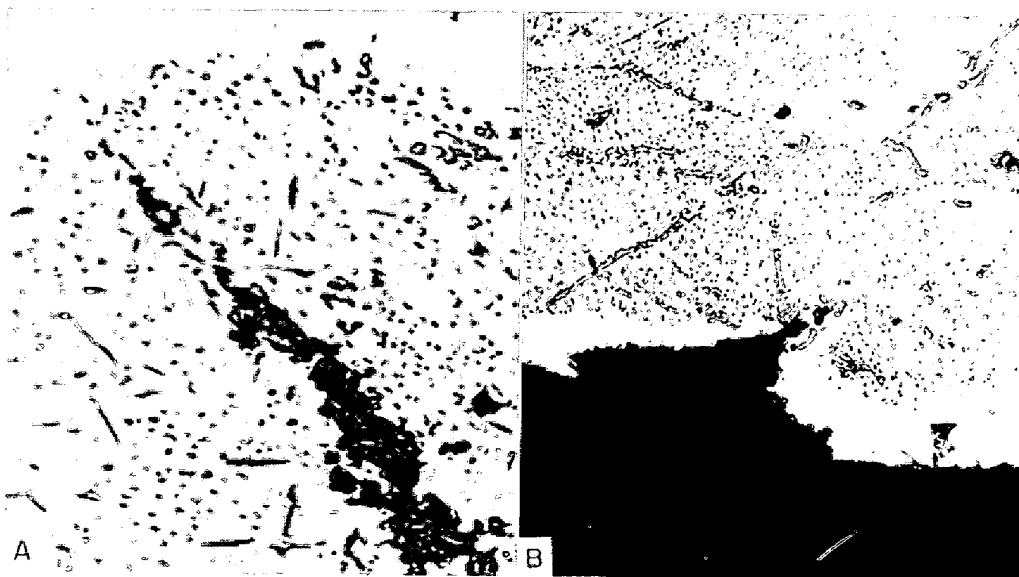


Photo. 7. Cracks of R4286 test pieces ruptured in air at 840 hours (A, $\times 800$) and in helium-B at 240 hours (B, $\times 200$), showing nitriding around crack in air and gamma prime denuded zone at the surface in helium.

面からマトリックス側に針状の Al_2O_3 が成長している。この内部酸化による Al_2O_3 は大気中のそれと比べ、数が多く、形状が直線的で鋭い特徴をもっている。このような内部酸化によつて生じた Al_2O_3 はクラックの先端にもあり、これがクラックの進展を促進しているように思われる。

Photo. 7 には R4286 の大気中および B 組成 He 中のクラック近傍の組織を示す。大気中では SSS410 や SSS113M と同様クラック周辺が著しく窒化しており、また粒界にそつた酸化がクラックの進展を助長している傾向も認められる。クラック周辺の窒化物を走査電顕にとりつけた非分散型分析装置により同定したところ、針状の Cr-W-Ni の窒化物、板状の Al の窒化物、粒状の Ti の窒化物などが認められた。B 組成 He 中では表面に γ' 欠乏層が生じているがそのほかは特別な場合を除きクラックの周辺に異常相は生成していない。またクラック先端の形状は上述の 3 種類の固溶強化型合金に比べ丸味をおびており、クラックが進展しにくい様子を示している。A 組成 He 中のクラックの挙動も B 組成 He 中の場合と同様である。

4. 考 察

SSS410 と SSS113M の 2 合金については大気中と He 中とで短時間側ではクリープ破断強度にほとんど差がないにもかかわらず、大気中試験材の方が He 中試験材よりも破断後のクラックが深い。このことは二つのことを意味している。一つはこれら 2 合金の大気中クリープでは大気雰囲気はクラックの進展を助長するということであり、まず Cr-W の窒化物が生成し、それが酸化されたあとで酸化物にそつてクラックが進展するという前述の結果とも一致する。もう一つは大気中では機械的応力によるクラックの進展に対する抵抗が He 中よりも大きいということである。なぜならば、もしそうでなければクラックの進展が早い大気中で He 中と同程度のクリープ破断強度がでるはずがないからである。これはクラックの先端内面に生成した厚い酸化物層がクラック先端で転位が表面に抜けでるのを妨害すること、あるいは酸化によつてクラック先端が丸まり、応力集中が緩和されることなどによるのであろう。したがつて上述の 2 合金が短時間側で大気中と He 中のクリープ破断強度が同じなのは、大気中における窒化-酸化によるクラック進展作用というマイナス要因と機械的応力によるクラックの進展に対する抵抗の増大というプラス要因がうち消しあつて、結果的にそうなつているにすぎない。この 2 要因のうち前者は長時間側ほど効果が大きくなり、一方後者は

低応力側で相対的に効果が小さくなるので、低応力-長時間側では大気中のクリープ破断時間-応力曲線は下側に折れ曲がつてくる可能性がある。これに対し He 中ではこれら 2 合金は純粋な機械的応力によつてのみクラックが進展すると考えられるので、クリープ破断時間-応力曲線は短時間側からの直線がそのまま長時間側まで保持され、結果的に He 中の方が大気中より長時間側のクリープ破断強度が高くなる可能性がある。

Inconel 617 は SSS410 や SSS113M の場合のように大気中で窒化-酸化によるクラック進展作用がないこと、一方 He 中ではクラック周辺の内部酸化がクラックの進展を助長している可能性の大きいことなどから、He 中の方が大気中に比べクラックの進展速度が早く、このことが He 中のクリープ破断強度が大気中のそれより低い一つの原因になつていていると考えられる。しかしこれはクラックの進展が重要な役割を演ずる 3 次クリープ段階でのことであり、クラックがまだ生じていないと考えられる 2 次クリープ段階にはあてはまらない。Inconel 617 は SSS410 や SSS113M と異なり、クリープのかなり早い段階ですでに大気中と He 中で大きな差を生ずるわけで、この原因については別途検討する必要がある。細井ら³⁾⁶⁾や大友ら¹²⁾は Inconel 617 のクリープ破断強度が He 中で劣化する一つの原因として脱炭を挙げているが本実験における B 組成 He 中では本来脱炭は生じないはずであり、事実 B 組成 He 中で約 720 hr で破断した試験片につき、EPMA による炭素量の分布と試料全体の炭素分析によつてチェックしたところ、脱炭よりもむしろ浸炭傾向を示した。細井ら⁴⁾⁶⁾も脱炭が生じないような He 中でも Inconel 617 のクリープ破断強度が低下する例を挙げており、Inconel 617 の場合ある種の He 雰囲気中で極端にクリープ破断強度が低下する原因が脱炭以外にもあることはまちがいないようであるが、この原因の解明は今後の研究にまつ必要がある。

R4286 の場合はクラックの挙動は SSS410 や SSS113M と類似しており、長時間側の挙動も同じ傾向になることが考えられる。すなわち R4286 の場合も長時間側では大気中の方が He 中よりクリープ破断強度が低くなる可能性が高い。短時間側で He 中の方が若干クリープ破断強度が低いのは、He 中では試験片表面に γ' 欠乏層が生じ、その分だけ強度が低下することも一因と考えられる。

5. 結 言

原子力製鉄用高温ガス炉の中間熱交換器材料として開発した 3 種類の Ni 基超耐熱合金と比較材としての在来

合金 Inconel 617 の 1000°C の不純 He 中のクリープ破断挙動を大気中の場合と比較して検討した結果、つぎの結論をえた。

(1) Ni-Co-Cr-W 系の SSS410 および Ni-Cr-W 系の SSS113M の 2 種類の固溶強化型合金については、短時間側のクリープ破断強度は大気中と He 中でほとんど同じであるが、大気中ではクラックは先端の窒化-酸化によつて促進されるのに対し、He 中では純粋な機械的応力によつて進展するという相違があり、長時間側では大気中の方が He 中よりクリープ破断強度が低くなる可能性がある。

(2) Inconel 617 は He 中では大気中に比べかなり短時間側からクリープ破断強度が低下し、長時間側ではこの差がさらに大きくなる傾向がある。これは He 中の方がクラックの進展が早いことが一因であるが、クリープのかなり早い段階から差が生ずることについては別の原因を解明する必要がある。

(3) 析出強化型の R4286 では短時間側では He 中の方が大気中に比べ若干クリープ破断強度が低いが大差はなく、クラックの挙動が SSS410 や SSS113M と類似しているところから長時間側では大気中の方が He 中よりクリープ破断強度が低くなる可能性がある。

文 献

- 1) 渡辺, 千葉, 九重: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2405
- 2) 渡辺, 千葉: 鉄と鋼, 投稿中

- 3) 細井, 阿部: 鉄と鋼, 60(1974), S 320
- 4) 細井, 阿部: 鉄と鋼, 61(1975), S 319
- 5) Y. Hosoi and S. ABE: Met. Trans., 6A(1975), p. 1171
- 6) 細井, 阿部: 日本金属学会, 日本学術振興会共催シンポジウム「環境と強度」東京, 1975年8月19日, 予稿集, p. 31
- 7) 仲西: 6) に同じ, p. 23
- 8) 岩松, 番野, 橋原, 阿部: 鉄と鋼, 61(1975), S 318
- 9) P. SHAHINIAN: Trans. ASM, 49(1957), p. 862
- 10) D. I. ROBERTS: Materials Selection for High-Temperature Gas-Cooled Reactor System, GA-A13039, (1974), [General Atomic Co.]
- 11) R. A. U. HUDDLE: The High Temperature Reactor & Process Applications (BNES), (1975), p. 40.1 [BNES]
- 12) 雑賀, 大友, 美野: 学振 123 委研報, 16(1975), p. 311
- 13) R. H. COOK: Creep and Fatigue of Alloy 800 in Helium, Paper Presented at the British Nuclear Energy Society Materials Conference, 25 to 26 September 1974
- 14) W. BETTERIDGE: A Summary of Creep and Stress Rupture Test Results from the Dragon Metals Programme, Paper presented at the Colloquium über Werkstoffe für Anlagen zur Nutzung nuklearer Prozess wärme, KFA Jülich 22nd October 1974
- 15) 近藤: 日本金属学会会報, 13(1974), p. 93