

討31 高温ガス炉用Ni基超耐熱合金の強化因子に及ぼす不純He 環境効果

金材技研・筑波

西田 賢士雄 田辺 龍彦

I. 緒言

現在開発中の高温ガス炉では、冷却材としてHeガスが使われるが、He中に含まれる微量の不純物(H₂O, H₂, CH₄, CO, CO₂など)の組成に応じて、熱交換器材料は酸化、脱炭あるいは浸炭される。熱交換器は1000°C近辺の高温で長期間使用されるので、高温腐食に伴う材料劣化の問題は重要になっている。

微細組織変化に注目すると、高温腐食に伴う材料劣化は、有害な腐食生成物の形成、析出物(炭化物、その他)の析出、固溶強化元素の濃度低下などに対応している。1000°C級の超耐熱合金では、クリープ破断強度への析出強化の寄与が大きい場合が多いので、析出物の安定性は腐食環境強度に対して重要な因子になっている。

本報では、数種類の特徴的なNi基超耐熱合金について、高温クリープ破断強度に及ぼす不純He環境効果を組織学的側面から検討することを目的とした。この目的のために、高温ガス炉用不純He中でクリープ破断試験を行ない、高温腐食に伴う微細組織の変化を調べた。

II. 方法

Table 1に、用いた材料の化学組成を示す。これらの合金を強化因子で特徴づけると、Inconel 617は炭化物析出強化合金、R4286はγ'析出強化合金、113MAとNo.14はα-W析出強化合金となる。ここで、No.14は実験室的に溶製した合金である。クリープ破断試験は、溶体化材について、1000°Cの不純He中で数1000時間行なった。試験片は平行部直径6mmの丸棒型である。Table 2に、供給He中の不純物量を示す。He-2は、通産省工業技術院大型プロジェクト研究で用いた高温ガス炉用標準ガスである。PNP-Heは、西独の高温ガス炉用ガスである。NRIM-Heは、He-2を基準として、浸炭ポテンシャルを高めるためにCH₄量を増したガスである。破断試験後、試料の縦断面について、顕微鏡、SEM、EPMAなどを用いて金属組織検査を行なった。また、脱炭あるいは浸炭量を求めるために、平行部から採取した試片について、LECO社製IR-12型分析器を用いて炭素濃度を分析した。

Table 1. Chemical compositions of the alloys.

	(wt%)												
	C	Ni	Cr	W	Mo	Fe	Co	Al	Ti	Zr	Mn	Si	
Inconel 617	0.069	56.713	20.31	-	8.64	1.02	11.71	0.72	0.57	-	0.05	0.19	
R4286	0.046	55.66	18.89	5.8	3.98	0.31	10.65	2.13	2.41	0.054	Trace	0.06	
113MA	0.035	59.085	22.64	17.69	-	-	-	-	0.47	0.032	0.05	0.04	
NO.14	0.044	56.29	26.60	16.43	-	0.07	-	-	0.53	0.02	0.01	0.01	

Table 2. Impurity levels in the impure He gases.

	(uatm)				
	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
He-2	3	300	4	100	1
PNP-He	1.5	500	20	20	1
NRIM-He	3	300	15	100	1

III. 結果

1. 炭化物析出強化合金 (Inconel 617)

脱炭, 浸炭の効果

Inconel 617の場合、1000°CではCr, Mo主体の炭化物(M₂₃C₆, M₆C)のみが析出する。Fig. 1に、1000°Cの不純He中におけるInconel 617の応力-破断時間曲線を示す。図には、比較

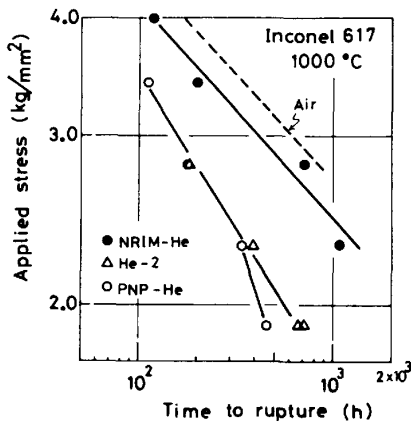


Fig.1 Stress-rupture data of Inconel 617 in the impure He at 1000°C

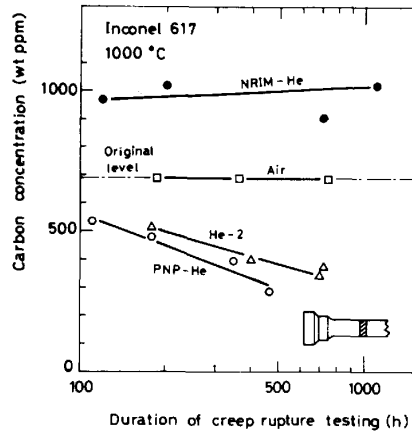


Fig.2 Carbon concentration of Inconel 617 at 1000°C, as a function of test duration.

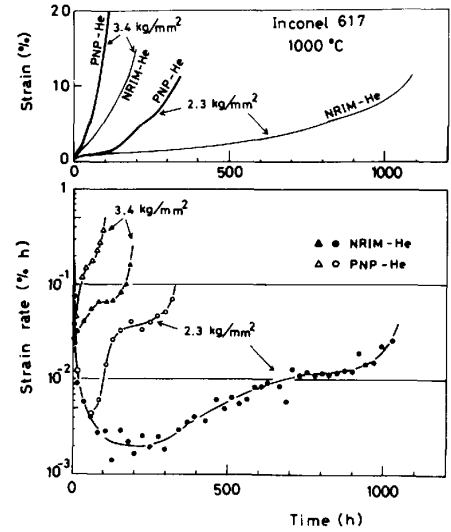


Fig.3 Creep curves and creep rate curves of Inconel 617.

のために、大気中の結果を破線で示した。Fig. 2に、炭素濃度の分析結果を示す。Fig. 1と Fig. 2より、従来報告されているように、脱炭性環境中ではクリープ破断強度が著しく低下することがわかる。一方、浸炭する場合には、大気中にくらべて強度低下はほとんどみられない。また、破断延性は、Fig. 3からわかるように、脱炭する場合と浸炭する場合で大きな差はみられない。

微細組織の変化は、脱炭する場合は炭化物の消滅、浸炭する場合は(粗大の)炭化物の形成となる。脱炭による強度低下は、材料強化因子である炭化物の消滅による。

なお、脱炭しても強度低下を示さない合金もある。例えば、合金 KSN (Ni-16Cr-26W-0.028C系)では、MeC 炭化物と α -Wが析出するが、 α -Wによる析出強化が非常に大きいので脱炭してもクリープ破断強度の低下はみられない。

脱炭の律速過程

クリープ破断強度の著しい低下をもたらす脱炭の律速過程を検討するために、直径の異なる Inconel 617 の丸棒試験片を用いて 1000°C の He-2 中で腐食試験を行い、脱炭速度に及ぼす試験片サイズ効果を調べた。炭素濃度分析結果を Fig. 4 に示す。Fig. 5 には、試験片中の残留炭素濃度がある割合に達するまでに要する腐食時間を試験片直径に対してプロットした。脱炭がバルク中の炭素原子の拡散に律速されているならば、直線の勾配は 2 となる。しかし、実験結果は 1 に近く、表面反応律速を示唆している。

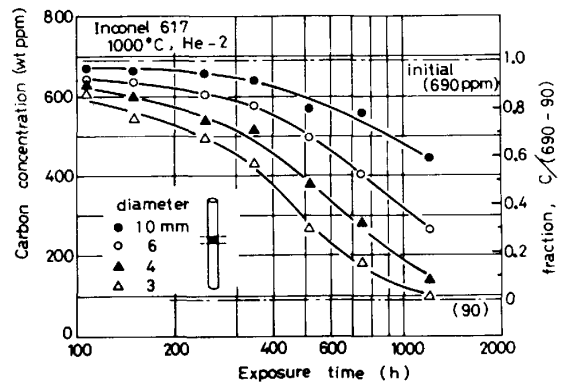


Fig.4 Carbon concentration of Inconel 617 in He-2 at 1000°C, as function of exposure time.

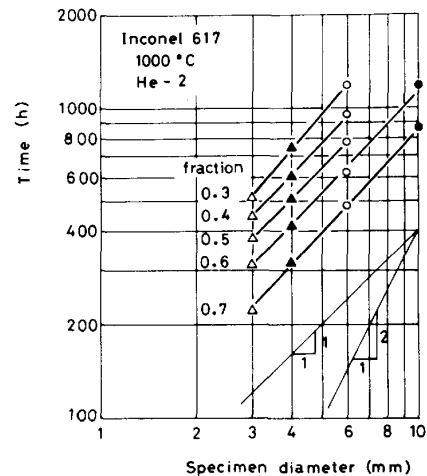


Fig.5 Time to the fraction shown in the right-hand side of ordinate of Fig.4, as a function of specimen diameter.

2. γ' 析出強化合金 (R4286)

内部酸化物生成と γ' の消滅

Fig. 6に、EPMA線分析結果を示す。合金表面に Cr_2O_3 と考えられる酸化皮膜が生成し、Ti酸化物もこの皮膜中に含まれる。一方、Alは内部酸化物を形成する。このように、酸化に伴って γ' ($Ni_3(Al, Ti)$)構成元素Al, Tiが消費されるため、合金表面近傍では γ' が消滅し、 γ' 無析出帯が生じる。浸炭に伴う $M_{23}C_6$ 生成は表面から数100 μ 内部で起こる。表面近傍には炭化物無析出帯が生じる。Fig. 7には上述した各因子の時間依存性を示す。

Photo. 1に示すように、合金表面に非常に多数のクラックが発生するのが本合金の特徴である。これは、Alの内部酸化物の形状が針状のためクラック発生が促進されているためと考えられる。

ガスの供給が十分でない表面クラックの内部ではクレビス腐食を呈し、クラック先端では浸炭が顕著に起こる。Photo. 2に示すように、浸炭に寄与する元素はCr, W, Moであり、Crよりも活性なAl, Tiは酸化物のみを形成する。

高温腐食に伴うクリープ破断強度の低下

R4286の1000 $^{\circ}C$ におけるクリープ破断強度は、脱炭したPNP-He中では浸炭したHe-2の約 $\frac{1}{3}$ であった。Fig. 7に示した3つの因子のうち、炭化物消滅と γ' 消滅は強度低下をもたらす。内部酸化物生成はその形状が針状のためクラックの進展に影響を及ぼすと考えられる。クリープ破断強度の低下の主原因は浸炭によるものと考えられるが、 γ' 消滅の効果も無視できない。酸化性の大きいPNP-He中では、1000hでも γ' 消滅量は体積率にして15%にも及ぶ。より長時間の試験では重要な因子になると考えられる。

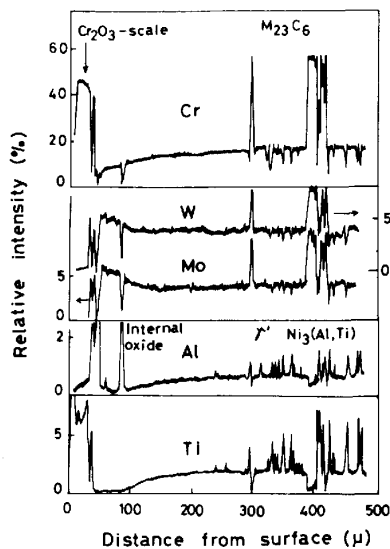


Fig. 6 EMPA line analysis of the cross section of R4286, after creep rupture testing of 2221 h and 3.0 kg/mm² in He-2 at 1000 $^{\circ}C$.

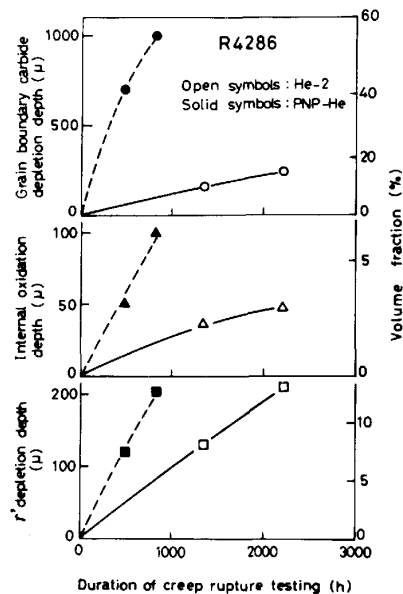


Fig. 7 Depths of G.B. carbide depletion, Al internal oxidation and γ' depletion of R4286 in He-2 and PNP-He at 1000 $^{\circ}C$.

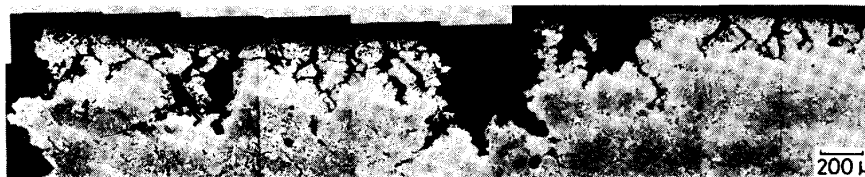


Photo. 1 Longitudinal cross section of R4286, after creep rupture testing of 2221 h and 3.0 kg/mm² in He-2 at 1000 $^{\circ}C$.

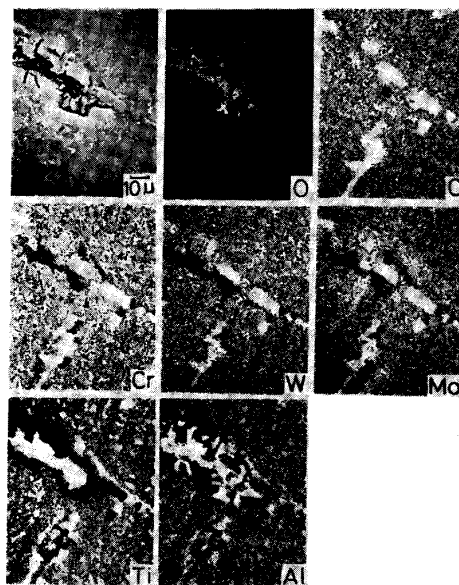


Photo. 2 EPMA images of R4286. Near the tip of surface crack.

3. α -W 析出強化合金 (113MA, No.14)

α -W の消滅

合金表面に Cr_2O_3 の酸化皮膜が生じ、その直下の母相は Cr 欠乏層となる (Fig. 8)。Cr 欠乏層は α -W 析出物の消滅層と一致している。 α -W は W 主体の bcc 相で、図で W 濃度の高い部分に相当する。

ここで特徴的な点は、本試験条件では W は酸化されないが、Cr の酸化を通して間接的に影響を受け α -W が再固溶して消滅することである。

すなわち、 Cr_2O_3 生成に伴って母相中の Cr 濃度が低下すると、Fig. 9 に示すように、 γ 相の組成は $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ と変化していく。このため、合金は ($\gamma + \alpha$ -W) 2 相領域から γ 単相領域に移り、 α -W 析出物は再固溶して消滅する。 α -W 消滅の機構は、前述した γ の場合と大きく異なる。
113MA の 1000 °C におけるクリープ破断強度は、脱炭した PNP-He 中の方が浸炭した He-2 中より若干低かった。この原因は、Fig. 10 に示すように、主として脱炭による $M_{23}C_6$ 炭化物の消滅による。 α -W 消滅による効果は、数万時間といった長時間では無視できはくはると考えられる。

表面クラック内クレビス腐食

Photo. 3 に示すように、合金表面では Cr_2O_3 生成などの酸化が優先して起こり、A 領域のように α -W 欠乏層が生じる。一方、クラック先端では浸炭が顕著となり、 α -W の消滅はほとんどみられない。

IV. まとめ

1000 °C で数 1000 時間の比較的短時間試験では、不純 He 環境中におけるクリープ破断強度の低下は、主として脱炭による $M_{23}C_6$ 炭化物の消滅による。 γ と α -W 析出物の消滅も強度低下をもたらすが、消滅の進行速度が小さいため、より長時間にはならないと効果が現われない。

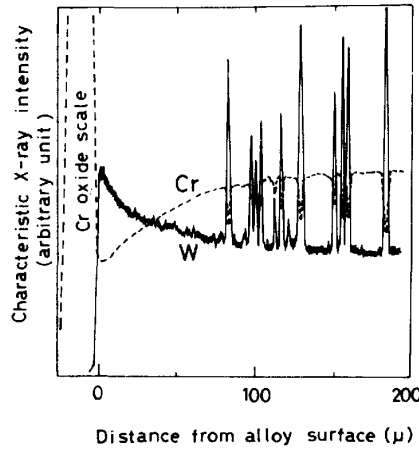


Fig.8 EPMA line analysis of the cross section of 113MA, after creep rupture testing of 980 h and 3.0 kg/mm² in PNP-He at 1000 °C.

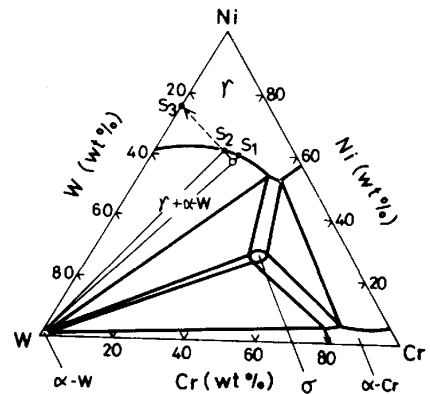


Fig.9 Phase diagram of Ni-Cr-W system at 1000 °C, by Kikuchi et al. The open circle shows the composition of 113MA.

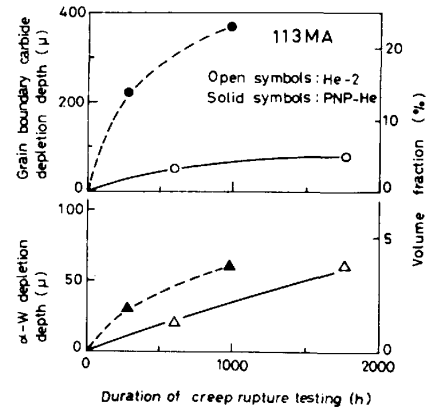


Fig.10 Depths of G.B. carbide and α -W depleted zones of 113MA in He-2 and PNP-He at 1000 °C.

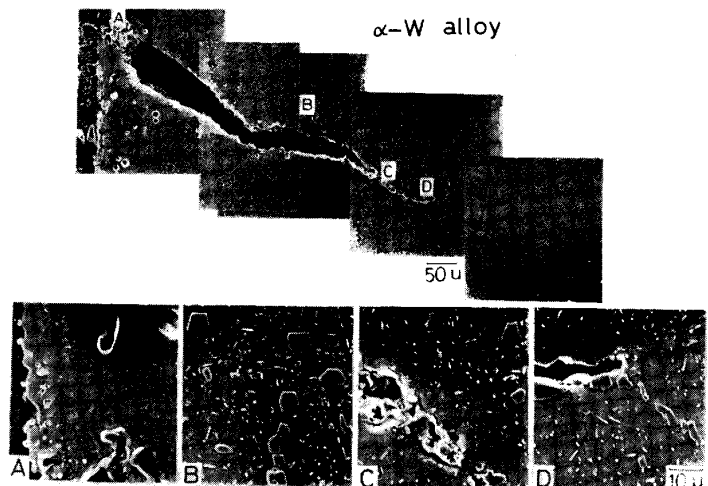


Photo.3 SEM micrographs around surface crack formed on the alloy No.14, after creep rupture testing of 1050 h and 3.0 kg/mm² in NRIM-He at 1000 °C.