

# Hastelloy Xのクリープ特性に及ぼす析出形態の変化の影響

吉岡 洋明\*・斉藤 大蔵\*・藤山 一成\*・岡部 永年\*

Effect of Microstructure on Creep Resistance of Hastelloy X

Yomei YOSHIOKA, Daizo SAITO, Kazunari FUJIYAMA and Nagatoshi OKABE

**Synopsis :** Transition pieces of Hastelloy X in gas turbine combustion are suffered from significant creep deflection with material degradation during the operations. The main purpose of this study is to clarify the effect of microstructural changes on minimum creep rate and rupture life, and is also to develop the creep life prediction method from microstructural observation and the component's operating history.

Specimens of Hastelloy X were aged for up to 10<sup>4</sup>h in the temperature range of 750°-900°C. By using these prior-aged specimens, metallurgical observations and short term mechanical tests were carried out to evaluate the precipitation behaviors and the degree of degradation. The accomplishments of this study were as follows;

(1) The amount of intergranular and intragranular precipitates increases during the aging under the temperature of 750°-900°C. The former one contributes to strengthening the creep resistance and the latter one contributes to weakening it.

(2) Minimum creep rate( $\dot{\epsilon}_m$ ) was explained as functions of volume fraction of precipitates at the as-solutioned ( $V_o$ ) and aged ( $V$ ) conditions, area fraction of intergranular precipitates ( $\rho$ ), applied stress( $\sigma$ ), aging temperature( $T_a$ ), test temperature ( $T$ ), and activation energy of aging( $Q_a$ ) and creep ( $Q_c$ ). The equation was as followed.

$$\dot{\epsilon}_m = [B_o^* + A_1^*(1-\rho)(V - V_o)^2 \exp(-Q_a/kT_a)] \sigma^n \exp(-Q_c/kT)$$

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

**Key words :** Ni-base alloy ; Hastelloy X ; gas turbine combustor ; aging ; precipitation ; creep ; phase analysis ; degradation ;  $\mu$ -phase ; strength.

## 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<sup>1)</sup>。

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、その部材の劣化状態を評価し、次回定検時の劣化度を予測する技術の開発の一環として、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。

トランジションピースは、機器の部材温度は高いが応力レベルは低く、材料劣化がその寿命を支配すると考えられる。このため、本研究では応力を負荷しない単純時効材を用いて評価を行っている。この結果、組織変化とクリープ速度および破断寿命に密接な相関があることを見いだした。

また、クリープ変形が熱活性化過程であることを本試験結果から実証し、それをもとに、温度、応力条件によらず組織からクリープ特性を予測する評価式を開発したのでここに報告する。

## 2. 供試材および実験方法

AMS55365に準じたHastelloy Xの厚さ20mmの圧延材を、1150°C、50minの固溶化熱処理を施した後、750、800、850、および900°Cの4温度で、10000hまで時効し、異なる初期組織を有する材料を作製し、クリープ試験に供した。供試材の化学成分をTable 1に示す。

クリープ試験は、850°Cで78.5、49.0、および29.4MPaの3応力レベルで行い、時効によるクリープ強度の変化につ

Table 1. Chemical composition of Hastelloy X investigated. (mass%)

C	Cr	Mo	Fe	Co	W	Mn	Si	S	P	Ni
0.06	22.3	8.9	17.4	1.0	0.6	0.7	0.4	<0.1	0.01	Bal.

平成5年11月4日受付 平成6年7月8日受理 (Received on Nov. 4, 1993; Accepted on July 8, 1994)

\* (株)東芝重電技術研究所 (Heavy Apparatus Engineering Laboratory, Toshiba Corp., 2-4 Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama 230)

いて評価を行った。また、異なる3温度のクリープ試験を78.5MPaと49MPaの2応力で行い、クリープ試験温度の影響についても検討を行った。

組織観察は、HNO<sub>3</sub>, HCl, グリセリンを1:3:3の混合比で調合した溶液でエッチングを施した後、光学顕微鏡にて行った。組織の評価は、画像処理解析を行うことにより定量化を図った。ここでは、粒界析出物と粒内析出物を分離して測定している。粒界析出物に関しては析出物が粒界を覆っている割合を粒界被覆率( $\rho$ )と定義し、析出物で覆われた粒界長さ( $\lambda_i$ )と視野中の全粒界長さ( $L$ )を測定し次式により算出した<sup>2)</sup>。

$$\rho = \sum(\lambda_i) / L \dots\dots\dots(1)$$

また、粒内析出物の体積率( $V$ )は、視野中の粒内析出物の面積( $S_i$ )と視野全体の面積( $S_o$ )を求め次式にて算出した。

$$V = \left( \sum(S_i) / S_o \right)^{3/2} \dots\dots\dots(2)$$

析出相の同定は、HCl, 酒石酸, CH<sub>3</sub>OHを10:1:89の混合比で調合した電解液中で、電流密度0.06A/cm<sup>2</sup>で4h電解し抽出した残渣を、X線回折装置(Cu管球, 40kV, 60mA)を用いて行った。

### 3. 結果

#### 3・1 クリープ試験結果

850°Cで78.5MPa, 49MPaおよび29.4MPaの3応力で行ったクリープ試験結果をFig. 1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速くなる傾向を示した。しかし、これらの強度低下は時効時間が6000hを超えると認められなくなり、10000hでは低下した強度の回復も認められた。このクリープ強度の回復は、試験前の組織の影響をより顕著に反映していると考えられる850°C, 78.5MPaの短時間クリープ試験において、顕著に認められた。

クリープ試験温度がクリープ特性に及ぼす影響は、溶体

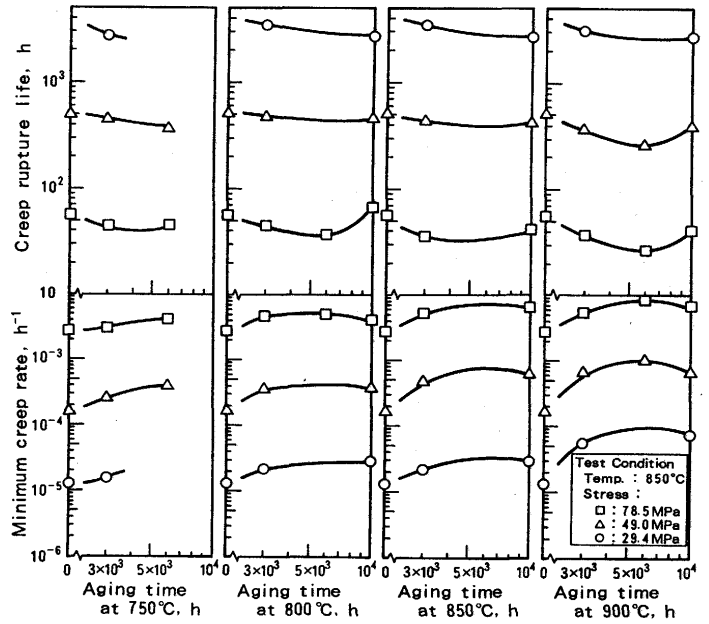


Fig. 1. Creep properties tested at 850°C under the stresses of 78.5, 49, 29.4MPa in Hastelloy X aged at 750°-900°C for 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>h.

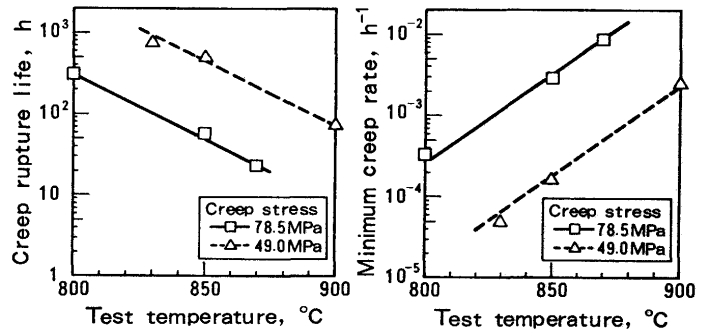


Fig. 2. Creep properties tested at 830°-900°C under the stresses of 78.5 and 49MPa.

化処理材を用い、49MPaでは830, 850, 900°C, 78.5MPaでは800, 850, 870°Cの各3温度で行った。結果をFig. 2に示す。負荷応力が同じ場合は試験温度が高くなるほど、また、試験温度が同じ場合は応力が高くなるほど破断寿命は低下し最小クリープ速度は速くなる傾向が認められた。

#### 3・2 組織観察結果

750から900°Cで10<sup>4</sup>hまでの時効を行い、クリープ試験に供

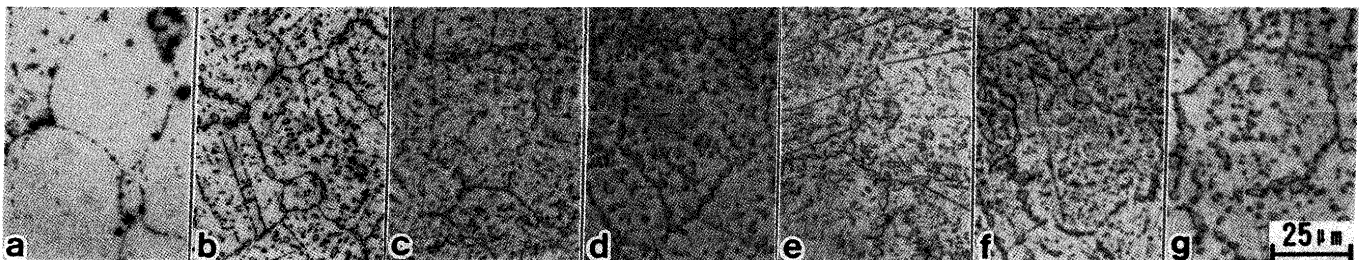


Fig. 3. Optical micrographs of Hastelloy X (a)as-solution-treated and prior-aged at 850°C for (b)1000, (c)3000, (d)10000h, furthermore prior-aged for 10000h at (e)750°, (f)800° (g)850°, (h) 900°C.

Table 2. X-ray diffraction test results of extracted residue of Hastelloy X aged at 750°-900°C for 1000-10000h.

	As	10 <sup>3</sup> h	3×10 <sup>3</sup> h	6×10 <sup>3</sup> h	10 <sup>4</sup> h
750°C		M <sub>12</sub> C+++ μ + (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C+++ μ +	—	—
800°C	M <sub>6</sub> C+++	M <sub>12</sub> C+++ μ + (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C+++ μ ++ (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C+++ μ +++ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>12</sub> C+++ μ +++ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
850°C		M <sub>12</sub> C++ μ +++ (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C+ μ +++ (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	—	M <sub>12</sub> C+ μ +++ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
900°C		M <sub>6</sub> C+++ μ +++	M <sub>6</sub> C+++ μ +++	M <sub>6</sub> C+++ μ +++	M <sub>6</sub> C+++ μ +++

++++ : Very strong intensity  
 +++ : Strong intensity  
 ++ : Middle intensity  
 + : Weak intensity  
 (+) : Very weak intensity

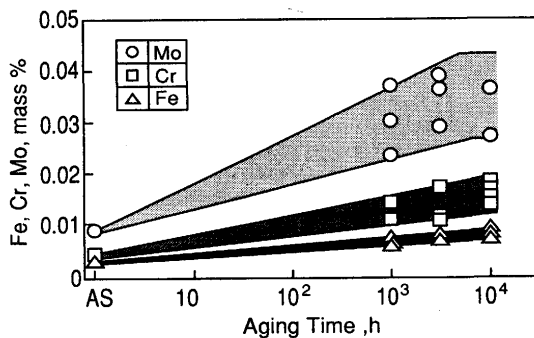


Fig. 4. Chemical compositions of extracted residues of Hastelloy X aged at 750°-900°C for 1000-10000h.

する試験材の初期組織を制御したHastelloy Xの光学顕微鏡組織をFig. 3に示す。また、Table 2に各時効材から抽出した析出物の同定結果を、Fig. 4に抽出した残渣中の元素の時効による変化を示す。供試材は未時効状態では、M<sub>6</sub>C型の炭化物が若干量認められる程度であるが、750~850°Cの時効でM<sub>12</sub>CとM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物が、900°CではM<sub>6</sub>C型炭化物の析出が観察された。金属間化合物であるμ相(Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>)の析出も観察されており、炭化物に対するμ相の比率は6000h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の濃度の増加が、また、10000h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。

画像処理装置を用い析出物の析出挙動を定量化した結果をFig. 5に示す。結晶粒内における析出物の数、体積率、および粒界析出物による粒界被覆率について検討を行った。粒内の析出物は、10<sup>3</sup>hの時効でそのほとんどが析出しており、以後徐々に増加するかあるいは飽和する傾向が、また、粒界被覆率は時効と共に単調に増加する傾向を示した。

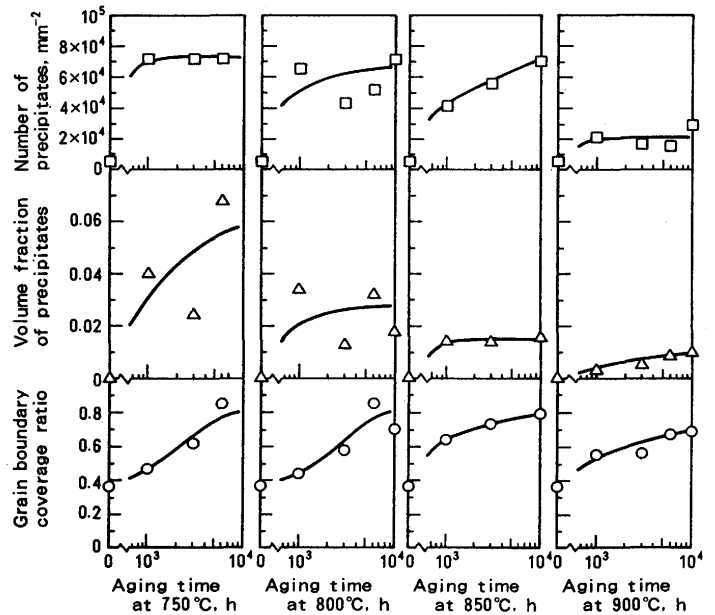


Fig. 5. Image analysis results of Hastelloy X aged at 750°-900°C up to 10<sup>4</sup>h.

## 4. 考察

固溶強化型合金であるHastelloy Xは、未時効状態では粒内に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、その応力および温度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粒内に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生じるマトリックス中の固溶強化元素の濃度低下による弱화가考えられる。

本供試材におけるクリープ試験結果では、クリープ強度の低下が6000hまでの時効で認められており、10000hの時効材では、低下したクリープ強度の回復が認められた。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すのに対し、粒内析出は1000hの時効でほぼ完了する。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6000h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の濃度低下(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上昇させるが、その効果は、粒内析出の効果に比較して小さい。このため、粒界析出の強化への効果は、析出物の析出と相変化が完了しマトリックス中の固溶強化元素が炭化物あるいは金属間化合物として析出し終える6000h以降に現れたものとする。両析出物のクリープ抵抗に及ぼす効果をまとめたものをFig. 6に示す。図中 $\dot{\epsilon}_m$ は最小クリープ速度を、 $\dot{\epsilon}_{mo}$ 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、粒界析出の効果と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を増す機構については、Ni-20Cr-20W合金においてbcc-W相の粒界に占める割合(粒界被覆率 $\rho$ )とクリープ速度の相関についての検討<sup>3)</sup>が行われ、クリープ速度の減少量はbcc-W相のない粒界の割合(1- $\rho$ )に比例することを示し、粒界析出強化の存在が明らかにされている。その後、Nimonic263において $\gamma'$ 相による粒界被覆の効果<sup>4)</sup>、IN617では炭化物による粒界被覆の効果<sup>5)</sup>が確認されており、(3)式に示す関係が求められている。

$$\dot{\epsilon}_m/\dot{\epsilon}_{mo} = 1 - \rho \quad (0 \leq \rho < 1) \dots\dots\dots (3)$$

この式は、クリープ試験中も粒内析出が生じない条件下で、粒内変形抵抗が一定の条件下において求められた実験式である。これに対して本供試材で用いた時効条件では粒内析出が生じており、その析出挙動が安定するまでは粒界析出強化の効果は認められていない。しかし、ここでは、粒内析出の挙動が安定に達する前から同様の強化作用がその析出量の大小に関わらず独立して働いているものと考え、この $\dot{\epsilon}_{mo}$ と粒内析出物との関連について検討を行った。まず、先に述べたモデルに基づき、粒内変形抵抗の低下の原因は

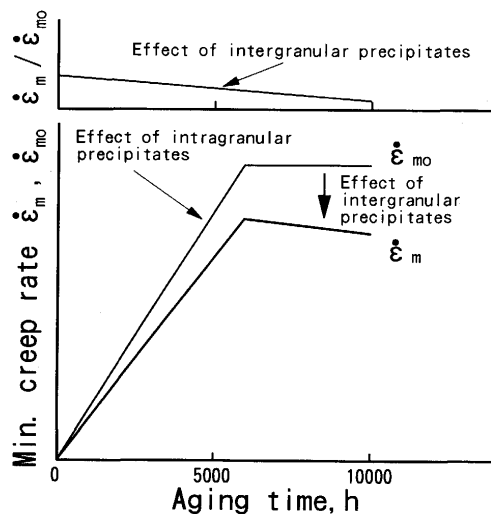


Fig. 6. Effect of intragranular and intergranular precipitates on behavior of creep rate during aging.

析出に伴う固溶強化元素濃度の低下と考え、未時効状態からの最小クリープ速度および粒内析出物の体積率の変化量で整理した。結果をFig. 7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(4)で各時効温度ごとに表すことができた。

$$(\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0)/(1 - \rho) = \dot{\epsilon}_1/(1 - \rho) = A(V - V_0)^2 \dots (4)$$

$V_0$ : 時効前の粒内析出物の体積率,  
 $\dot{\epsilon}_0$ : 時効前の最小クリープ速度

粒内析出物の総析出量はFig. 5に示したように時効温度が高くなるほど低くなる傾向が認められている。しかし、最小クリープ速度は、Fig. 7に認められるように同じ体積率でも時効温度が高いほど速くなる傾向にある。この理由としてクリープ試験を850°Cで行っていることが挙げられる。Table 2に示したように850°Cでは、750°C、800°Cで安定なM<sub>12</sub>Cは不安定な挙動を示す。このため、M<sub>12</sub>Cは、クリープ試験中にこの温度で安定に存在しうるレベルまでマトリックス中に固溶し、時効温度間のクリープ速度の差には寄与しなかったものとする。これに対して850°Cで安定な $\mu$ 相はクリープ試験中に固溶することはなく、時効後の析出量の差がそのままクリープ速度の差となって現れたものとする。

Fig. 8にこの時効温度と(4)式の係数Aの関係を示す。いずれの応力 $\sigma$ においても係数Aは時効温度 $T_0$ に依存し、次の(5)式で表すことができた。ここで、A'は材料定数、kはボルツマン定数である。

$$A = A' \exp(-Q_a/kT_a) \dots\dots\dots (5)$$

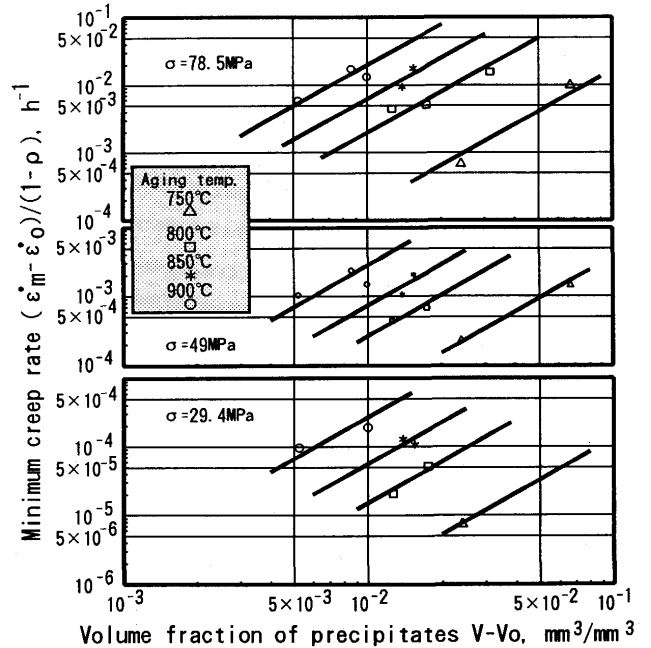


Fig. 7. Relationship between the minimum creep rate at 850°C under the stresses of 78.5, 49 and 29.4MPa and the precipitates of Hastelloy X prior-aged at 750°C-900°C for 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>h.

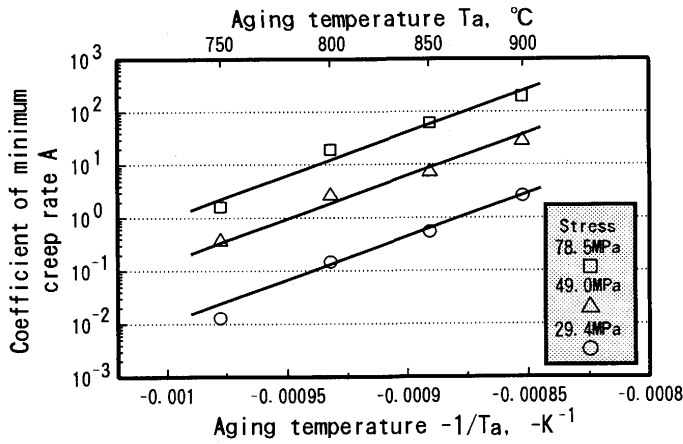


Fig. 8. Arrhenius plot of creep rate coefficient A at 850°C under the stresses of 78.5, 49 and 29.4MPa of the Hastelloy X prior-aged at 750°-900°C for 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>h.

この結果、式(4)は次式にて表せる。

$$\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0 = \dot{\epsilon}_1 = A'(1 - \rho)(V - V_0)^2 \exp(-Q_a/kT_a) \quad (6)$$

ここで得られた $Q_a$ は $5.18 \times 10^{-19} J$ である。粒内総析出量に対する $\mu$ 相の生成量の温度依存性を示すものと考えられる。析出物中の元素変化をFig. 4に示す。析出物中の元素の中でMoの変化が顕著に認められている。Ni中のMoの拡散の活性化エネルギーは $4.78 \times 10^{-19} J$ であり、類似した値<sup>6)</sup>を示していることから、ここで得られた $Q_a$ は本合金中のMoの拡散の活性化エネルギーに相当するものと考えられる。

4・2 最小クリープ速度の応力・温度依存性

クリープ変形は一般に温度 $T$ 、応力 $\sigma$ の関数として次式によって表せる<sup>7)</sup>。

$$\dot{\epsilon}_m = B\sigma^n \exp(-Q_c/kT) \quad (7)$$

ここで、 $B$ 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。一定温度条件下では(7)式は $n$ を応力指数とするべき乗式となる。

$$\dot{\epsilon}_m = B'\sigma^n \quad (8)$$

$\dot{\epsilon}_0$ 、 $\dot{\epsilon}_1$ が(8)式の関係を満たすものとし、各々の $n$ を $n_0$ 、 $n_1$ とすると

$$\dot{\epsilon}_0 = B_0\sigma^{n_0} \quad (9)$$

$$\dot{\epsilon}_1 = B_1\sigma^{n_1} \quad (10)$$

のように表すことができる。ここで、 $B_0$ 、 $B_1$ は材料定数である。(6)式と(10)式から $A' = A_1\sigma^{n_1}$ とし、縦軸 $\dot{\epsilon}_0$ 、 $A'$ 、横軸応力でプロットした結果をFig. 9に示す。 $\dot{\epsilon}_0$ 、 $A'$ とも応力と良い相関があり、その傾きである $n_0$ 、 $n_1$ は共に5.03であった。これより(6)式は、以下のように表すことができ

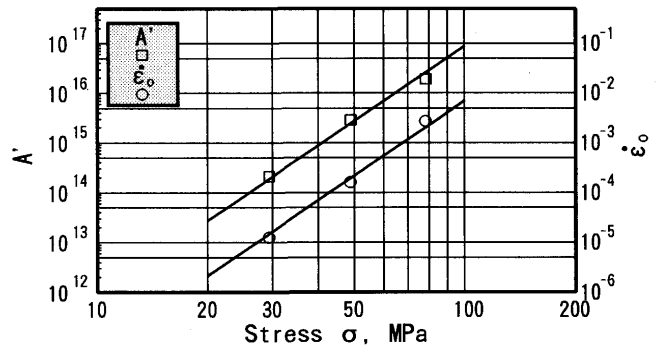


Fig. 9. Relationship between the minimum creep rate at 850°C and the stresses in Hastelloy X prior-aged at 750°-900°C for 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>h.

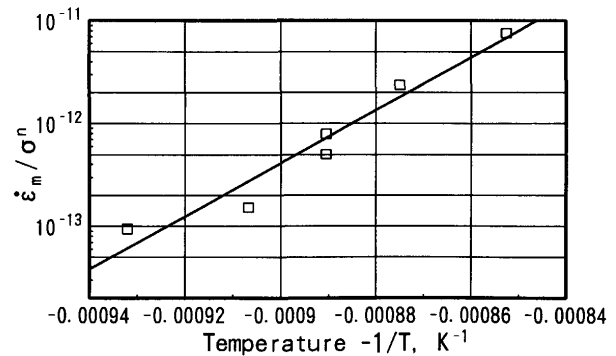


Fig. 10. Relationship between the minimum creep rate and the test temperature in Hastelloy X prior-aged at 750°-900°C for 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>h.

る。

$$\dot{\epsilon}_m = (B_0 + B_1)\sigma^n = [B_0 + A_1(1 - \rho)(V - V_0)^2 \exp(-Q_a/kT_a)] \sigma^n \quad (11)$$

温度依存性に関しても(7)式に基づき検討を行った。Fig. 10に $\dot{\epsilon}_m/\sigma^n$ をアレニウスプロットした結果を示す。これより、 $B_0 = B_0^* \exp(-Q_c/kT)$ 、 $A_1 = A_1^* \exp(-Q_c/kT)$ とすると(11)式は最終的に下式にて示すことができる。

$$\dot{\epsilon}_m = [B_0^* + A_1^*(1 - \rho)(V - V_0)^2 \exp(-Q_a/kT_a)] \sigma^n \exp(-Q_c/kT) \quad (12)$$

$A_1^*$ 、 $B_0^*$ : 材料定数

ここで得られたクリープの活性化エネルギー $Q_c$ は $8.19 \times 10^{-19} J$ であり、Niの自己拡散エネルギーである $4.68 \times 10^{-19} J$ に比較しかなり高い値を示した<sup>8)</sup>。これは、固溶強化元素の添加および粒界あるいは粒内析出によりクリープ中の転位の回復が遅くなったことに起因するものと考えられる。

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Monkman-Grantの経験式を用いて、式(13)の形で表されることがよく知られている<sup>9)</sup>。

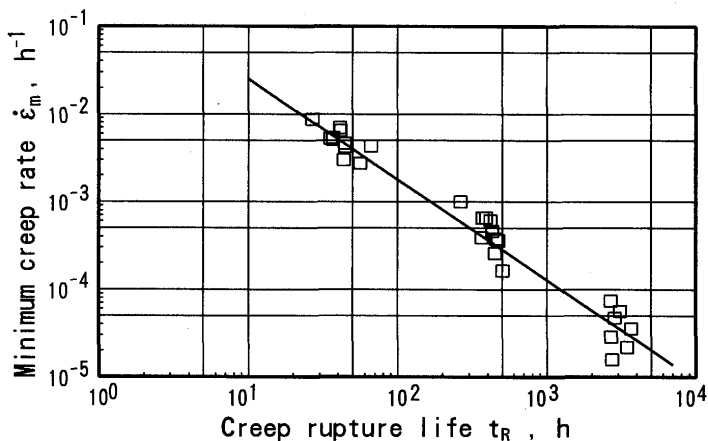


Fig. 11. Relationship between the creep rupture life and the minimum creep rate.

$$\dot{\epsilon}_m \cdot t_R^m = \dot{\epsilon}_m^* \quad \dots \dots \dots (13)$$

$t_R$ : クリープ破断寿命,  $\dot{\epsilon}_m^*$ ,  $m$ : 材料定数

この式に即して実験結果を整理しFig.11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わかる。ここで、定数 $\dot{\epsilon}_m^*$ の値は0.352、べき定数 $m$ は1.15であった。

### 5. 結論

時効により初期組織を変化させた実用超耐熱合金であるHastelloy Xを用いてクリープ試験を行った結果、クリープ強度は、粒内析出物の増加により固溶強化元素の固溶量の

低下を招き劣化するが、析出相が粒界を覆う割合が高くなるとクリープ強度の低下を抑制できることを実験的に示し、新しい強化機構を確認するとともに、組織からクリープ強度を予測する評価式を提案することができた。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 $\mu$ 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화에寄与した。

(2) 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、試験温度の関数として、以下に示す式で表せた。

$$\dot{\epsilon}_m = [B_0^* + A_1^* (1 - \rho) (V - V_0)^2 \exp(-Q_a/kT_a)] \sigma^n \exp(-Q_c/kT)$$

(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。

### 文 献

- 1) 吉岡洋明：日本機械学会講習会，No.920-6 (1992)，p.41
- 2) T.Matsuo, M. Takeyama, M. Kikuchi and R.Tanaka：TMS Technical Paper, F86-10 (1986)
- 3) 竹山雅夫，川崎 薫，松尾 孝，田中良平：鉄と鋼，72 (1986)，p.1605
- 4) A.M.Elbatagy, 松尾 孝，菊池 實：学振123委研究報告，第1・2分科会，30 (1989)，p.41
- 5) 石井龍一，A.M.Elbatagy, 寺田芳弘，松尾 孝，菊池 實：材料とプロセス，2 (1989)，p.1857
- 6) 金属データブック(日本金属学会編)，(1984)，p.27 [丸善]
- 7) J.E.Dorn：Acta. Met., 5 (1957)，p.654
- 8) F.C.Monkman and N.J.Grant：Am. Soc. Test. Mater. Proc., 56 (1956)，p.593