

# ヘリウム中でクリープ試験を行った ハステロイXRの破断モードと $M_{23}C_6/M_6C$ 炭化物の関係

小川 豊\*・倉田 有司\*<sup>2</sup>・門馬 義雄\*<sup>3</sup>  
芳須 弘\*<sup>3</sup>・鈴木 富男\*<sup>2</sup>・近藤 達男\*<sup>4</sup>

Relation between Fracture Mode and Carbide of Hastelloy XR  
Creep-tested in Helium  $M_{23}C_6/M_6C$  Environment

Yutaka OGAWA, Yuji KURATA, Yoshio MONMA, Hiroshi YOSHIZU, Tomio SUZUKI and Tatsuo KONDO

**Synopsis :** Fracture modes and carbides of Hastelloy XR (a modified version of conventional Hastelloy X) have been examined metallographically. Creep tests were carried out at 800, 900 and 1000°C in a simulated environment of high-temperature helium-cooled reactor (HTGR). At 800 and 900°C, wedge-type cracks were observed when specimens were tested under higher stresses, while cavity-type cracks were formed under lower stresses. At 1000°C, localized recrystallization was observed in fractured zone. Stress exponent for rupture life was 5.7 at 800°C and 3.4 at 1000°C, while the value changed from 5.9 to 3.3 in those with longer rupture life at 900°C. Nucleation and growth of crack were strongly associated with grain boundary carbides under tensile stress. Carbides were classified into two types at 900 and 1000°C; Cr-rich  $M_{23}C_6$  and Mo-rich  $M_6C$ , respectively. At 800°C, another type of carbide was found also. The two types of carbide had no different effect on nucleation and growth of crack. Comparison of the results in helium environment with that in air indicated that cracks and carbides were similar to each other except for the regions fractured under heavily oxidized condition.  $M_{23}C_6$  was stable up to 1050°C and co-existed with  $M_6C$ . In conventional Hastelloy X, precipitate of  $M_6C$  predominated over  $M_{23}C_6$  at 900°C.

**Key words :** Hastelloy XR; fracture modes; carbide; creep; metallography; helium-cooled reactor environment.

## 1. はじめに

筆者は、高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気においてハステロイXRに関する長時間クリープ試験を実施し、クリープ特性を主体に報告<sup>1,2)</sup>した。その報告において、表面で発生したクラックは試料の内部までは進展していないことから、クリープ破断を大きく支配するものではないと指摘した。しかし内部クラックに基づく破断モードについての検討は必ずしも十分ではなかった。また高温クリープ中に粗大化した炭化物に関する組成分析を行ったが、低い温度側の炭化物に関する詳細な分析は実施していなかった。そこで、本研究では、クリープ試験材の破断モードを詳細に検討し、また破断モードと粒界炭化物の関連性を調べた。更に破断および炭化物に及ぼす試験雰囲気、材料の微量組成の影響を調べるため、ハステロイXRの大気中試験材および市販のハステロイXについて同様の検討を行った。

## 2. 実験方法

素材はハステロイXR<sup>†</sup>(以下XRと記す)で、これは市販のハステロイXをヘリウム冷却原子炉用に微量成分調整したものである。また市販のハステロイX<sup>†</sup>(以下XOGLと記す)を比較のために使用したので、これら化学組成をTable 1に示す。XRは、高Mn、低Alであり、Coを低減化している点で厳密にはハステロイXの規格外仕様である。XOGLは、ハステロイXの規格内で低Coのものである。

Table 1. Chemical composition of minor elements in Hastelloy X. (mass%)

|                | C         | Si       | Co      | Mn      | Al   |
|----------------|-----------|----------|---------|---------|------|
| Hastelloy X*   | 0.05-0.15 | max.1.00 | 0.5-2.5 | max.1.0 | -    |
| Hastelloy XR   | 0.07      | 0.27     | 0.04    | 0.88    | 0.03 |
| Hastelloy XOGL | 0.07      | 0.24     | 0.62    | 0.58    | 0.21 |

\*; ASTM B435

平成8年11月8日受付 平成9年3月7日受理 (Received on Nov. 8, 1996; Accepted on Mar. 7, 1997)

- \* 東北大学金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University, Narita-cho Oarai-machi Higashi Ibaraki-gun Ibaraki-ken 311-13)
- \* 日本原子力研究所材料研究部 (Department of Materials Science and Engineering, Japan Atomic Energy Research Institute)
- \* 3 金属材料技術研究所損傷機構研究部 (Failure Physics Division, National Research Institute for Metals)
- \* 4 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

† XRは、日本原子力研究所・大洗研究所に建設中の「高温工学試験研究炉」の中間熱交換器における伝熱管用材料である。XOGLは、同所の材料試験炉に設置されていたインパイル・ガスループ「OGL-1」の炉内仕切管用材料であった。

クリープ試験温度は、800、900および1000°C、最長の試験時間は900°Cの48、588h、試験の雰囲気は、 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 等の微量不純物を含有する弱浸炭性、低酸化ポテンシャルの高温ガス炉近似ヘリウム(Type-B helium)である。ヘリウム中の結果と比較するため大気中の試験も行った。これら試料について、長時間側のクリープ破断材を主体とし、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡を用いて組織を観察し、EPMAによる組成分析を行った。

### 3. 実験結果と考察

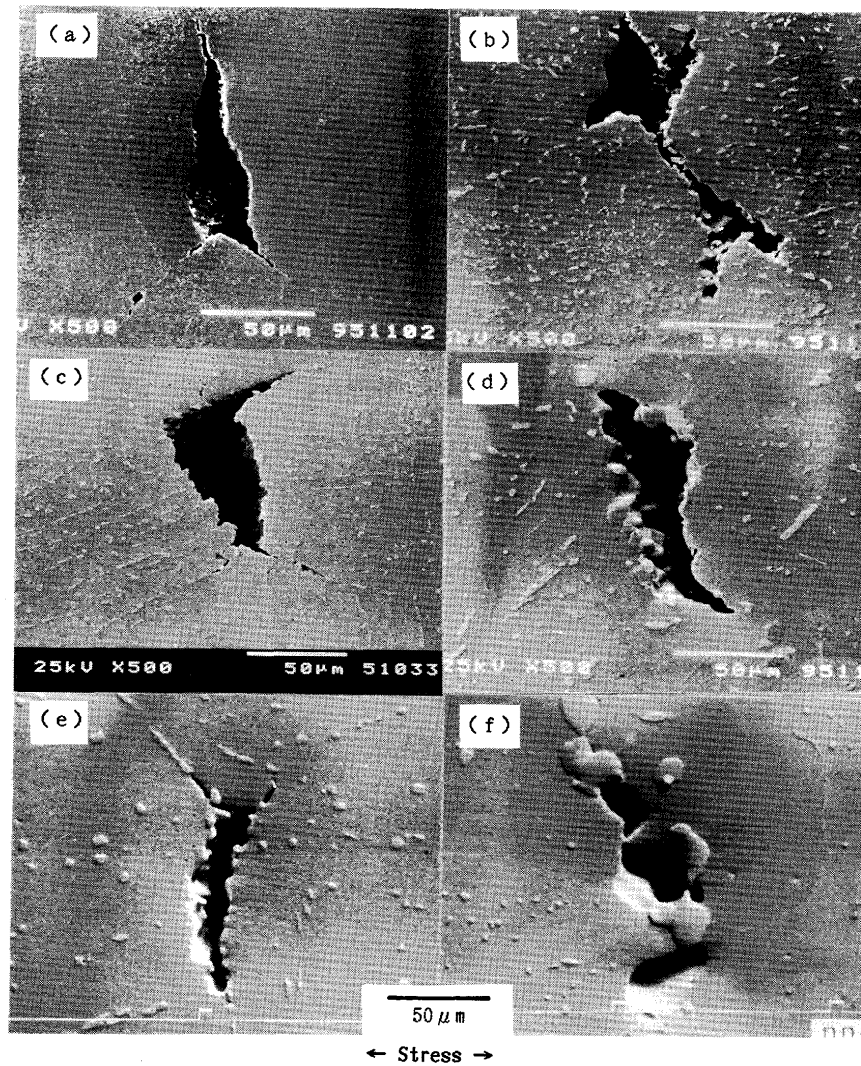
#### 3.1 ヘリウム中試験材の破断モード

Fig. 1は、破断面から約2mm以上離れた平行部における内部クラックのSEM観察像である。(a)のクラックは、先端が鋭く、粒界すべりにより粒界3重点に発生したWedge型(以下W型と記す)である。

(b)のクラックは、上部の左側ではW型とみなせるが、右

側と下側ではその先端は鈍化していて、粒界析出物と母相の界面に発生したキャビテイの成長と合体によるCavity型(以下C型と記す)である。(c)は(a)と同様にW型のクラックである。長時間側の(d)において、クラックは成長した粒界析出物に沿っている。またその先端(上、下)は鈍化しており、その曲率半径は短時間側の(c)に較べて大きい。(e)では、クラックの右側で析出物が縦方向に配列している。クラックはこの粒界析出物に沿って進展したと思われる。(f)では析出物の粗大化が顕著である。この析出物はクラックの起点あるいは逆にクラック進展の障害物の役割を果たしたものと推定される。クラックの表面は凹凸が少なく平滑状である。界面張力に起因する原子の拡散が著しかった結果と思われる。これは、クラックの形成に対して拡散よりも変形の寄与が大きいW型の(a)、(c)とは異なる点である。

これらのクラックについて、破断時間の応力依存性とクラック先端の応力集中の2点から考察を加える。



(a)800°C,  $\sigma=78.5\text{MPa}$ ,  $T_r=299\text{h}$ , (b)800°C,  $\sigma=36.3\text{MPa}$ ,  $T_r=33,521\text{h}$ , (c)900°C,  $\sigma=49.0\text{MPa}$ ,  $T_r=218\text{h}$ , (d)900°C,  $\sigma=13.7\text{MPa}$ ,  $T_r=48,588\text{h}$ , (e)1000°C,  $\sigma=19.6\text{MPa}$ ,  $T_r=411\text{h}$ , (f)1000°C,  $\sigma=6.9\text{MPa}$ ,  $T_r=13,014\text{h}$

Fig. 1. Crack morphology of creep-ruptured Hastelloy XR in Type-B helium.

クリープ破断時間  $T_r$  は、近似的に次式で示される。

$$T_r = A\sigma^{-m} \exp(Q/RT)$$

ここで  $A$  は常数、 $\sigma$  は応力、 $m$  は応力指数、 $Q$  は活性化エネルギー、 $R$  はガス常数、 $T$  は絶対温度である。

まず、応力指数  $m$  について考える。丸山<sup>3)</sup>は、オーステナイト・ステンレス鋼の長時間クリープ破断試験について検討し、低応力長時間側では  $m$  の値が 3 に近く、破断モードは拡散律速の粒界破壊、高応力短時間側では  $m > 10$ 、中間領域で  $m = 5 \sim 8$ 、という結果を得た。

本試験における破断時間と応力の関係から求めた  $m$  の値を Fig. 2 に示す。この  $m$  の値は、3.3~3.4 と 5.7~5.9 に分けられ、両者間で破断モードが異なる、と予測される。すなわち 800°C では  $m = 5.7$  の W 型、1000°C では  $m = 3.4$  の C 型、900°C では長時間側で W 型から C 型に移行すると思われる。この予測は、800°C の長時間側を除けば、観察結果と合致する。

次に、活性化エネルギー（以下  $Q$  と記す）を考える。丸山<sup>3)</sup>が前記の低応力長時間側で得た  $Q$  の値は粒界拡散の  $Q$  (200 kJ/mol) に近かった。本試験で前式を用いて得た  $Q$  の値は、290~370 kJ/mol となる。Hastelloy X に関する粒界拡散の  $Q$  は不明なので、この  $Q$  の値がそれに対応するものか否かはわからない。Hastelloy X の組成に近い 45Ni-22Cr-33Fe 合金における Ni の格子拡散の  $Q$  は、 $291 \pm 12$  kJ/mol<sup>4)</sup> というデータがある。粒界拡散の  $Q$  は格子拡散の値の 1/2~2/3 とされているから、得られた  $Q$  値 (290~370 kJ/mol) は相当高いと判断される。これは粒界拡散以外の要因が作用していることを示唆するものである。

定常クリープ速度から求めた高応力側の  $Q$  は、340 kJ/mol<sup>2)</sup> であった。高応力側の破断 (Fig. 1 (a), (c)) が変形に律速されていることは間違いなからう。高応力側の  $Q$  値が粒界拡散の  $Q$  より高いことはあり得る。一方低応力側の Fig. 1 (f) をよく観察すると、上部における析出物の間および上部右側から下部の析出物にかけてクリープ中に形成されたと判断される粒界が認められるが、クリープ中の再結晶については

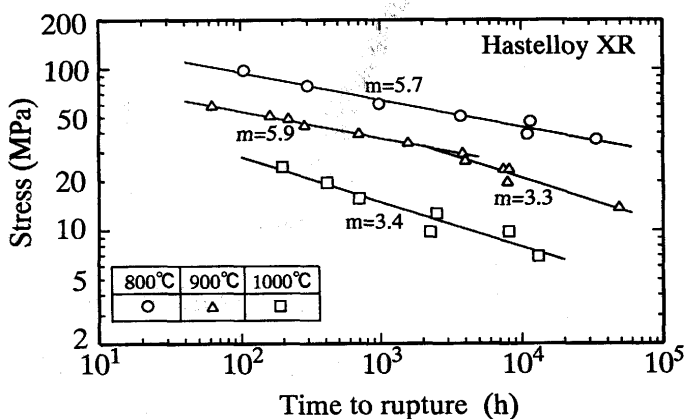


Fig. 2. Stress exponent ( $m$ ) for rupture life of Hastelloy XR creep-tested in Type-B helium.

既に報告した<sup>1)</sup>。

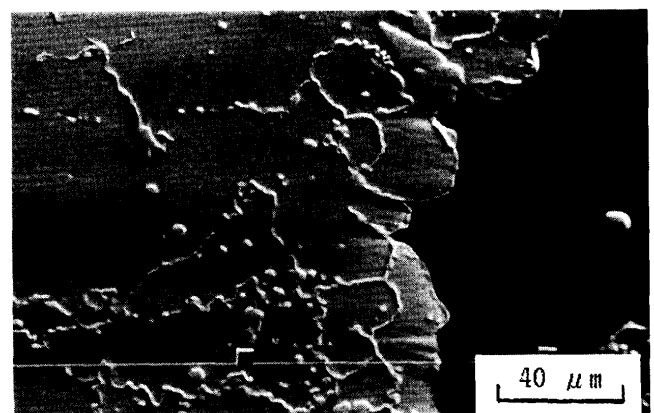
Fig. 3 には粒界破断部の組織を示す。本試料の試験前の結晶粒度は、ASTM の No. 3~4 (平均の粒径は 120~90  $\mu$ m) である。この粒径は数十  $\mu$ m 以下なので、破断は再結晶した後の新しい粒界に沿って進展したと判断される。

1000°C の破断モードは、全般的には C 型であるが<sup>3)</sup>、一部は動的再結晶過程に起因する Rupture 型<sup>5)</sup> (R 型) である。動的再結晶過程 (回復、粒界移動も含む) は、粒界破断の進展を妨げるから、 $Q$  増加の要因になる。そこで、 $Q$  の値は再結晶の  $Q$  に相当すると考えれば、これは格子拡散の  $Q$  と同等である<sup>6,7)</sup> から、低応力側の  $Q$  値が粒界拡散の  $Q$  より高いことは妥当といえる。クリープの破壊機構は、いわゆる well-defined なものではない<sup>5,8)</sup>。  $m$  や  $Q$  の値をもって破断モードを確定するのは困難である<sup>3)</sup>。

クラック先端の応力集中は、 $\alpha = (C/\rho)^{1/2}$  で示される<sup>9)</sup>。ここで  $C$  はクラックの長さ、 $\rho$  はクラック先端の曲率半径である。800°C の短時間破断材のクラック (Fig. 1 (a)) について、形状が単純な楕円状とみなして長さを求め、その先端を拡大した写真から曲率半径  $\rho$  を求める。これを上式に代入して  $\alpha$  の値を求めると、800°C の  $\alpha$  は 64~68 になる。同様のことを 1000°C の長時間破断材について行うと、 $\alpha$  の値は 12~14 となる。 $\alpha$  の値は、クラックの 3 次元的な構造等を把握していないから、定量的ではない。しかし以下のような推論はできる。800°C の短時間側で  $\alpha$  の値が大きいのは、クラックが W 型 (応力集中が顕著) で、破断の応力指数も高い ( $m = 5.7$ ) ことに関連づけられる。一方、1000°C の低い  $\alpha$  値は、クラックが C 型 (応力集中は拡散で緩和) であり、応力指数も低い ( $m = 3.4$ ) ことに関係すると考えられる。

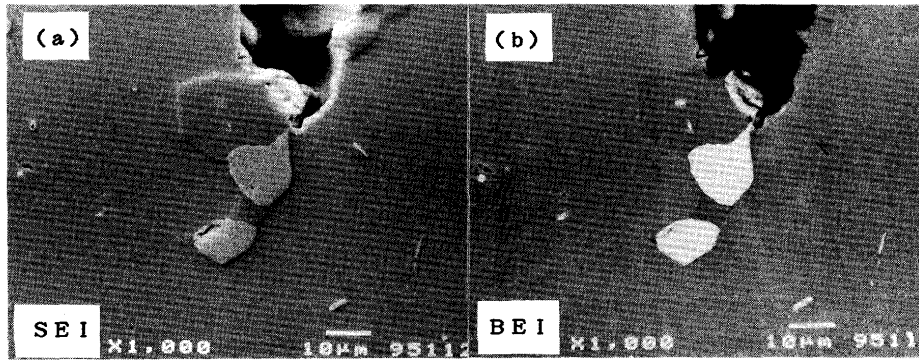
### 3.2 ヘリウム中試験材の炭化物

粒界析出物は、クラックと相互に関連しているが、よく観察すると 1 種類ではないようであり (Fig. 1 (d), (f) の上部参照)、次にこの点を検討する。

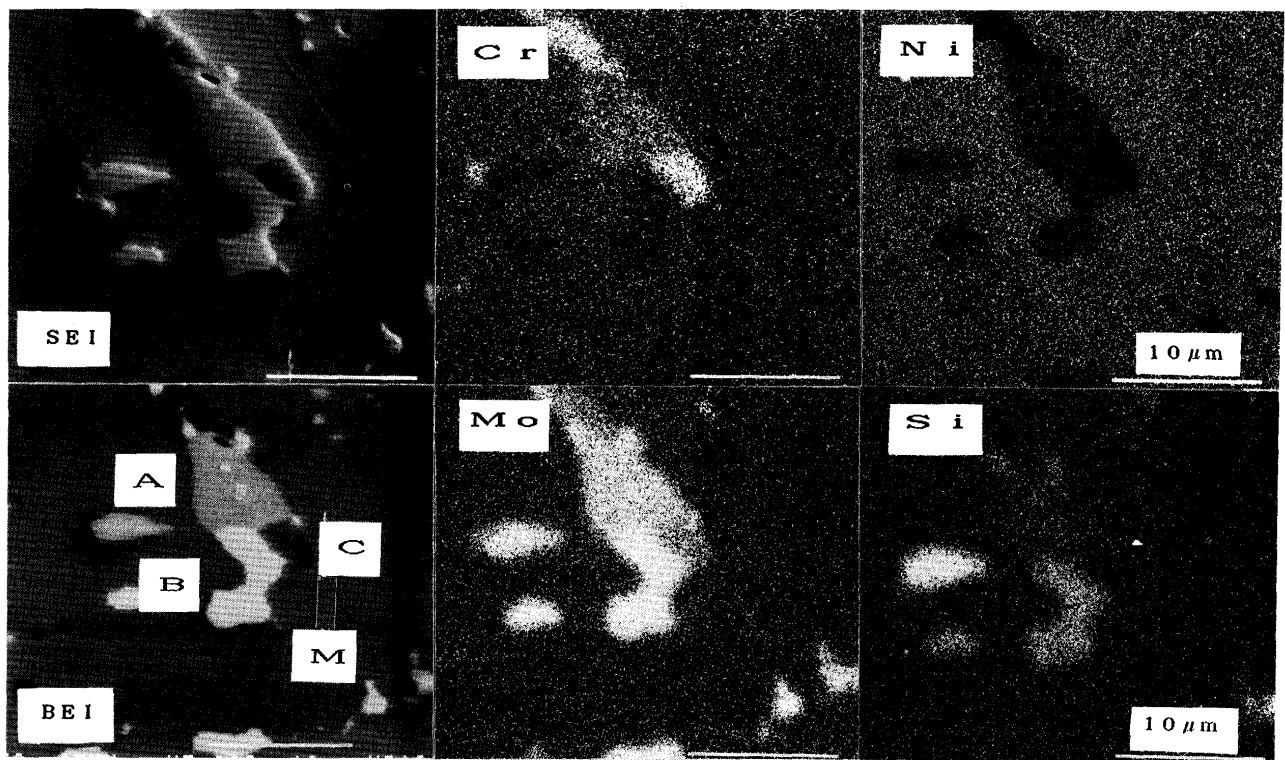


1000°C,  $\sigma = 12.7$  MPa,  $T_r = 2,498$  h  
Hastelloy XR, Type-B helium

Fig. 3. Fracture associated with recrystallized grain boundaries.



SEI; secondary electron image, BEI; back scattered electron image  
 1000°C,  $\sigma=6.9\text{MPa}$ ,  $\text{Tr}=13,014\text{h}$ , Hastelloy XR, Type-B helium  
 Fig. 4. SEM micrographs of two types of carbides related to the crack tip.



800°C,  $\sigma=36.3\text{MPa}$ ,  $\text{Tr}=33,521\text{h}$ , Hastelloy XR, Type-B helium  
 Fig. 5. Characteristic X-ray images of three types of carbides.

Table 2. EPMA quantitative analysis of carbides and matrix in creep-ruptured Hastelloy XR. (mass%)  
 1000°C,  $\sigma=6.9\text{MPa}$ ,  $\text{Tr}=13,014\text{h}$ , Type-B helium

|                    | Ni   | Cr   | Fe   | Mo   | Mn   | W    | Si   |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Atomic No.         | 28   | 24   | 26   | 42   | 25   | 74   | 14   |
| Dark Precipitate   | 4.6  | 72.6 | 3.4  | 18.1 | 0.29 | 1.0  | 0.01 |
| Bright Precipitate | 19.7 | 16.4 | 6.3  | 52.3 | 0.17 | 3.2  | 1.95 |
| Matrix             | 48.9 | 23.4 | 18.4 | 7.7  | 0.94 | 0.39 | 0.30 |
| As Sol.Treated *   | 50.1 | 21.9 | 18.2 | 9.1  | 0.88 | 0.47 | 0.27 |

\* Before the creep test.

Fig. 4 に、1000°Cのクリープ破断材におけるクラック先端部での析出物を示す。(a)は二次電子像であるが、析出物は2相に分けられる。2相の共存状態は、(b)の反射電子像において一層明瞭になる。(b)で、母相よりもやや暗い析出物

Table 3. EPMA analysis of carbides and matrix in creep-ruptured Hastelloy XR. (mass%)  
 800°C,  $\sigma=36.3\text{MPa}$ ,  $\text{Tr}=33,521\text{h}$ , Type-B helium

|    | C | B | A | Mat. |
|----|---|---|---|------|
| Cr | S | W | M | M    |
| Mo | M | S | M | M    |
| Si | W | S | M | W    |
| Ni | W | W | M | S    |

S; strong, M; medium W; weak

にはNiよりも低い原子番号の元素が濃縮している。一方、白く光るものは、Niよりも原子番号の高い元素の濃縮を示す。

Table 2 は、この2相の析出物に関するEPMAの結果である。田辺<sup>10)</sup>は、900°Cで3110hのクリープ試験を行ったハステ

ロイ XR について、EPMA、X線回折および電子線回折を行い、析出物を同定した。この結果から Table 2 は 2 種類の炭化物を示すものと判断される。暗い方は、Cr を主体とした  $M_{23}C_6$  型の炭化物 (73Cr-18Mo, 以下  $M_{23}C_6$  と記す) である。Mo と W も濃縮しているが、Ni, Fe および Si は欠乏している。一方、白く輝く析出物は、Mo を主成分とした  $M_6C$  型の炭化物 (52Mo-20Ni-16Cr, 以下  $M_6C$  と記す) で、Mo, W および Si の濃縮率が非常に高い。そこで  $M_{23}C_6$  と  $M_6C$  は、反射電子の強度による明暗と X 線スペクトルの Cr と Mo (Si) のピークの高さから区別した。両者の組成はこのように異なるが、微小硬さを測定すると、共に  $320 \pm 5$  となった。なお母相の値は  $150 \pm 5$  であった。更に圧痕の SEM 観察を行ったが、両者間で差異は認められなかった。素材受け入れ時の分析値も示すが、Mo および W は析出物に濃縮し、母相では受け入れ材よりも減少している。

900°C のクリープ破断材では、1000°C と同様に  $M_{23}C_6$  と  $M_6C$  が共存していた。800°C では、この 2 相の他に 3 相共存の領域が認められたので次に示す。

Fig. 5 に 800°C、長時間クリープで成長した炭化物に関する EPMA 面分析の結果を示す。左側上段の 2 次電子像と下段の反射電子像から、析出物は A, B および C の 3 相に分けられる。Cr の X 線は、C 相で最も強く、B 相ではマトリックス (M) よりも弱い。Mo の X 線は B 相において最強で、A 相、C 相、マトリックスの順に弱くなっている。Si の X 線は B 相

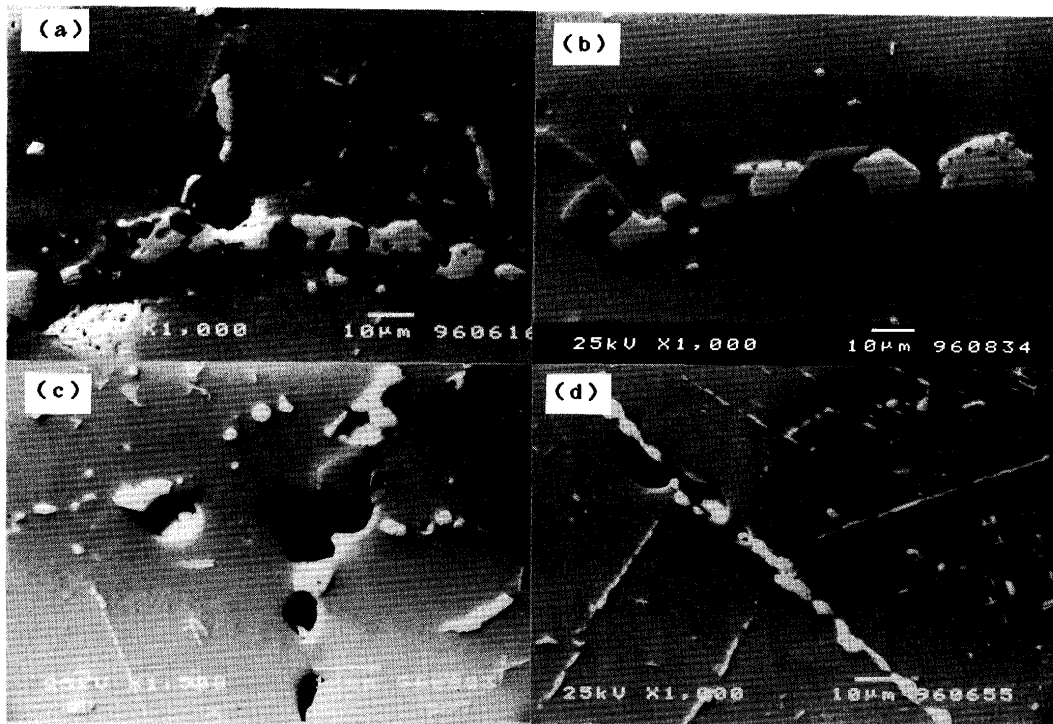
で最も強く、C 相で最も弱くなっている。この結果をまとめて Table 3 に示す。C 相が Cr-rich な  $M_{23}C_6$ 、B 相は Mo, Si-rich の  $M_6C$ 、A 相は両者の中間の組成を有する炭化物と判断される。

### 3.3 破断および炭化物に及ぼす試験雰囲気の影響

これまで破断モードおよび低応力側における大きな炭化物を調べてきたので、次に両者の関連性を考える。また得られた結果が、ヘリウム雰囲気と XR に特有なものか否かを検討する必要がある。そこで、XR の大気中試験結果をヘリウム中と比較し、併せて XOGL についても検討を加える。高温の大気中試験材で、酸化の影響が著しい破断面近傍では、ヘリウム中との比較が不可能になる場合があるので、そのような領域は避けて検討する。

Fig. 6 は、XR および XOGL に関する大気中破断材の組織である。(a) では、粒界 3 重点で C 型のクラックが発生しているが、これは W 型の場合とは異なる。

Fig. 1 (a), (c) に示したように高応力側では、粒界すべりにより粒界 3 重点がクラックの起点になる。一方、ここに示すような高温の低応力側では、粒界炭化物は大きくて粒界すべりは起こり難い。空孔の拡散は容易なので粒界 3 重点に C 型のクラックが形成される。暗い  $M_{23}C_6$  と白い  $M_6C$  の形態を較べると、 $M_{23}C_6$  は常に塊状であるのに対して、 $M_6C$  の方は複雑な形状をしている (粒内では棒状のものもある、(d) 参照)。(b) では、 $M_{23}C_6$  と  $M_6C$  の共存状態を示す。ハス



← Stress →

(a) 1000°C,  $\sigma = 6.9$  MPa, Tr = 10,921h, XR (b) 1050°C,  $\sigma = 6.9$  MPa, Tr = 8,608h, XR  
(c) 900°C,  $\sigma = 19.6$  MPa, Tr = 14,590h, XOGL (d) 900°C,  $\sigma = 26.5$  MPa, Tr = 5,834h, XOGL

Fig. 6. SEM micrographs of cracks and carbides in Hastelloy XR and Hastelloy XOGL after creep-test in air.

テロイXに関する900°Cの大気中時効材で $M_6C$ だけを認めたLi<sup>11)</sup>の結果とは異なり、 $M_{23}C_6$ は大気中でも安定であり、試験雰囲気に影響されないことがわかる。(c)にはクラックに接する暗い $M_{23}C_6$ と白い $M_6C$ を示す。両者では母相との格子整合性が異なることから、クラックの発生、成長に関して両者は異なる影響を及ぼすことがあると予測されたが、ここに示すように両者の間に相違は認められない。この点は、XRに関するヘリウム中試験の場合でも同様であった。(d)では $M_6C$ の析出が優勢であるが、この傾向はXOGLのヘリウム中試験材でも同様であった。棒状の $M_6C$ は、XRの900°C試験材でも認められたが、XOGLの方が顕著である。このように $M_6C$ の析出が優勢なのは、XRとの相違点で今後の検討を要する。

最後に破断モードと粒界炭化物の関係を考察する。高温の低応力側では、粒界炭化物は粒界すべりを妨げてW型のクラック発生を抑制し、また $M_{23}C_6$ と $M_6C$ はC型クラックに対して異なる影響を及ぼさなかった。一方、W型クラックが発生した高応力側では、炭化物は微細であり、炭化物とクラックの関係を検討するには透過電子顕微鏡観察が必要となる。高温長時間の熱時効により粒界炭化物を大きくした試料を高応力側で検討すればと考えられるが、熱時効ではクリープ変形のように粗大で解析の容易な粒界炭化物は得難い<sup>1)</sup>。

粒界炭化物は、再結晶の起点になる一方粒界移動を妨げる。筆者はXRの再結晶挙動を調べたが、再結晶と炭化物析出の分離が困難でその活性化エネルギーを求めるには至らなかった。炭化物と再結晶の相互作用は複雑である。粒界炭化物、粒界移動、C型クラックおよび局所的なR型の破断等の関連性を解釈するのは難しい。

#### 4. 結論

800, 900および1000°Cにおいて、最長約5万時間にわたるヘリウム中クリープ破断試験を行った Hastelloy XR について、破断様式およびそれと炭化物の関係を検討した。また比較のため大気中のクリープ破断材および市販の Hastelloy X についても同様の検討を加えた。XRのヘリウム中試験

では(1)~(4)の結果が得られた。

(1)破断は全て粒界で起こる。破断モードは、800, 900°Cの短時間側では粒界3重点に発生したくさび型、長時間側では主に粒界炭化物界面で生じたキャビテイ型である。1000°Cの破断モードは、キャビテイ型が基本となるが、部分的にはラプチャー型である。

(2)破断時間の応力依存性を示す指数は、800°Cで5.7、900°Cの短時間側では5.9、長時間側では3.3、1000°Cでは3.4である。

(3)1000°Cの炭化物は、Crを主成分とする $M_{23}C_6$ 型炭化物(73Cr-18Mo)とMoを主成分とする $M_6C$ 型炭化物(52Mo-20Ni-16Cr)に分けられる。

(4)900°Cでは、1000°Cと同様に2相の炭化物が共存している。800°Cではこの2相の中間組成の炭化物を含む3相共存の領域が認められる。

(5) Hastelloy XR の大気中試験では、酸化の激しい破断部を除けば、クラックおよび炭化物はヘリウム中と同様であり、 $M_{23}C_6$ は1050°Cにおいても安定で $M_6C$ と共存している。

(6)市販の Hastelloy X では、棒状のものを含む $M_6C$ の析出が $M_{23}C_6$ よりも優勢である。クラック発生と成長に対して、 $M_{23}C_6$ と $M_6C$ が異なる影響を及ぼすことはないが、この点は Hastelloy XR の場合も同様である。

#### 文 献

- 1) 小川 豊, 倉田有司, 鈴木富男, 中島 甫, 近藤達男: 日本原子力学会誌, **36** (1994), 967.
- 2) Y. Kurata, Y. Ogawa, T. Suzuki, M. Shindo, H. Nakajima and T. Kondo: J. Nucl. Sci. Technol., **32** (1995), 1108.
- 3) 中久喜英夫, 丸山公一, 及川 洪, 八木晃一: 鉄と鋼, **81** (1995), 64.
- 4) ステンレス鋼便覧, 第3版, ステンレス鋼協会, 日刊工業新聞社, (1994), 158.
- 5) M.F. Ashby, C. Gandhi and D.M.R. Taplin: Acta. Metall., **27** (1979), 699.
- 6) 酒井 拓, 大橋正幸: 鉄と鋼, **70** (1984), 2160.
- 7) 岡田亜紀良, 中江 伝: 鉄と鋼, **70** (1984), 1970.
- 8) 新谷紀雄: 日本金属学会会報, **26** (1987), 801.
- 9) 柴田俊忍, 大谷隆一, 駒井謙治郎, 井上達雄: 材料力学の基礎, 培風館, (1990), 234.
- 10) T. Tanabe, F. Abe, Y. Sakai and M. Okada: Trans. Iron Steel Inst. Jap., **26** (1986), 968.
- 11) C.C. Li, W.R. Johnson and L.D. Thompson: Nucl. Technol., **66** (1984), 439.