

JAERI-M
82-052

ハステロイーXの熱サイクル時効効果

1982年6月

菊地正彦・渡辺勝利・近藤達男

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 高野高速印刷

ハステロイーXの熱サイクル時効効果

日本原子力研究所 東海研究所 燃料工学部
菊地正彦・渡辺勝利・近藤達男

(1982年5月10日受理)

多目的高温ガス炉の構造用材料として注目されているハステロイーXについて、高温ガス炉運転サイクルを近似した熱サイクル時効後の組織変化にともなう機械的性質の変化を調べた。熱サイクル時効条件は頂部保持温度700～1000°Cとし、保持積算時効時間、最長1000時間、熱サイクル数最大125サイクルまで試験を行った。得られた一連の結果のうち、時効後の室温引張延性について注目すると、熱サイクル時効を与えた場合は、各温度波の最高値で恒温時効した場合に比較して組織変化が大きく、これに伴う延性変化も著しくなる傾向が認められた。

すなわち、900°Cまでの熱サイクル時効では恒温時効に比べて炭化物等の析出が促進され、これに伴って延性の低下がみられた。これに対し、時効温度を1000°Cとした熱サイクル時効では恒温時効材の延性をむしろ上まわる傾向を示した。

Effects of Cyclic Aging on Mechanical Properties and Microstructures
of Hastelloy Alloy X

Masahiko KIKUCHI, Katsutoshi WATANABE and Tatsuo KONDO
Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received May 10, 1982)

In attempt of application to the high temperature structural components for the very high temperature gas cooled-reactor (VHTR), microstructural stability of Hastelloy alloy X and its influence to the room temperature toughness were investigated. The mechanical property changes, particularly aged by thermal cycling to be expected in the reactor operation were examined by tensile tests, Charpy impact tests, hardness tests, EPMA analysis and TEM observation. In addition to isothermal aging, cyclic aging was given up to 125 cycles with peak temperature at $700 \sim 1000^{\circ}\text{C}$. Holding time was given for 8 hours at each peak temperature so that total accumulated time at the peak reached 1000 hours. The results indicate that the changes in ductility of the cyclically aged materials are generally enhanced relative to those of isothermally aged. The observed trend was consistent with the enhanced carbide precipitation. For the peak aging temperature up to 900°C , the ductility loss of the cyclic case is higher than that of the isothermal, while the relation is reversed at 1000°C .

Keywords : VHTR, Hastelloy Alloy X, Cyclic Aging, Isothermal Aging
Carbide Precipitation, Ductility Loss

目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	2
2.1 供試材	2
2.2 熱サイクル時効	2
2.3 時効後の評価試験	2
3. 試験結果	3
3.1 常温の機械的性質	3
3.1.1 引張性質	3
3.1.2 硬さ	3
3.1.3 衝撃試験	4
3.2 ミクロ組織	5
3.2.1 光学顕微鏡観察	5
3.2.2 透過電子顕微鏡観察	5
3.2.3 破面のミクロフラクトグラフィー	5
3.2.4 EPMAによる観察および元素分析	6
4. 考 察	6
4.1 熱サイクル時効の効果	6
4.2 時効による延性低下の実験的評価法	7
5. 結 論	8
謝 辞	8
参考文献	9

CONTENTS

1.	INTRODUCTION	1
2.	EXPERIMENTAL PROCEDURES	2
2.1	Materials	2
2.2	Cyclic aging	2
2.3	Post-aging tests	2
3.	RESULTS	3
3.1	Mechanical properties at room temperature	3
3.1.1	Tensile properties	3
3.1.2	Hardness	3
3.1.3	Charpy impact tests	4
3.2	Microstructures	5
3.2.1	Optical micrographs	5
3.2.2	Transmission electron micrographs	5
3.2.3	Electron microfractographs	5
3.2.4	EPMA analysis	6
4.	DISCUSSION	6
4.1	Effects of cyclic aging on mechanical properties and microstructures	6
4.2	The methods for experimental evaluation to ductility loss	7
5.	CONCLUSIONS	8
	ACKNOWLEDGMENT	8
	REFERENCES	9

1. 緒 言

多くの合金材料はある温度水準以上の高温で長時間使用すると時間とともに金属組織変化を生じ、これに伴って機械的性質が変化する。オーステナイト系材料では特に炭化物や中間相を生じやすい。⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾ 700～900℃の中間温度で起こる脆性は実用上重要な問題である。一般に耐熱合金の選定に当っては、使用開始当初の性質は勿論、高温下の長時間使用中の特性の変化、さらには静応力、動応力、熱サイクルなどの作用下における金属組織の安定性、およびこれに伴う材質の変化を考慮する必要がある。そしてそれを支配する主な因子の影響を知ることは構造物の設計と安全確保の上で欠くことの出来ない手順の一つである。

多目的高温ガス炉の構造用金属材料に関しては、耐食性、高温の機械的性質、生産使用実績などでハステロイーX系合金が汎用材料中最も適合性が高いとされ、更に高度な要求に応えるための改良もなされつつある。一般に原子炉などのプラントは、標準的な起動、停止と定常運転のほかに多くの過渡条件を含んだ運転モードをとると考えられる。基本的なモードだけでも通常の炉停止（30%出力状態）、高温起動、定格運転といくつかの出力変動等が想定されるが、それらに対応して当然熱サイクルやそれに伴う応力変動などがあり、材料の経年劣化に与える影響は現時点では明らかにされていない。

現在設計が進められている多目的高温ガス炉では、冷却材出口温度は定格運転状態で1000℃、30%出力状態で500℃、高温待機状態で400℃を想定している。したがって構造部材の実用温度帯は広く400～500℃の温度（中間出力）から100%出力の1000℃にわたっている。したがって、この間の大きな温度幅の変動を受けるものであり、高温部の耐熱合金部材は炭化物析出などによる脆化の起こり易い中間温度での保持またはその温度域の通過を避けられない。一般に相安定性の目安には恒温時効による組織と機械的性質の変化が用いられる。これに対してクリープをひき起こすような応力作用下、あるいは上記のような熱サイクル下では固体内の物質輸送や析出物の核生成が促進される可能性が考えられるので、長期の材料の挙動や、信頼性の予測の精度をさらに高めるためには、その程度や進行速度についてたしかめておく必要がある。本報告ではハステロイーXについて実用条件下で想定される熱サイクルをある程度参考にした試験法で、時間の経過とともに起こる金属組織の変化と機械的性質の変化を調べた結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

用いた材料の化学組成をTable 1に示す。この材料は通常規格の市販ハステロイーXである。結晶粒度はASTM No.4.5(平均粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$)である。素材は熱間圧延板を溶体化処理($1170^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$ 保持後水冷, Heat B)したものである。シャルピー衝撃試験片は圧延方向に対して直角に採取し、Vノッチ部は板厚方向とした。引張試験片は圧延方向と平行に切り出した。また、光学顕微鏡(以後光顕と呼ぶ)観察用試片に調整し、アセトン超音波洗浄後、まとめて同一ヘリウムガス入り石英アンプルへ封入して熱サイクル試験に供した。これによりそれぞれの目的の試料を共通の温度制御条件に置くとともに空気による酸化の影響を除くことができる。

2.2 熱サイクル時効

多目的高温ガス実験炉の運転過渡状態は室温～ 1000°C の温度域で大きな変動幅を想定している。試験のための熱サイクル条件はそれを参考になるFig.2に模式的に示すような台形波とした。

温度の変化はプログラムコントローラによって制御し、昇降温速度を $\pm 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、谷部を 500°C にして最高温度をそれぞれ $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ に保持する波形をとった。試験上の便宜のため1サイクルの最高温度保持時間を8時間としたが、ここでいう全時効時間とは最高温度の保持時間部分を積算したものと定義する。なお、熱サイクルの寄与を分離評価できるように熱サイクル試験と平行して各々の最高加熱温度での保持時間の和と等しい時間の恒温時効試験を実施し、比較検討した。

2.3 時効後の評価試験

引張試験は歪速度 $2.8 \times 10^{-3}\text{ sec}^{-1}$ の条件でインストロン型試験機を用い、すべて室温で行った。引張、衝撃の両試験後、走査電顕による破面観察を行った。

金属組織試験では酸化や脱炭の影響を受ける可能性の少ない試料断面の中央部を切り出し、エメリー研磨を経て、ダイヤモンド研磨し、EPMAによる元素分布検査を行ったのちに、A-2混合液(過塩素酸、n-ブチルセルゾルブ、水、エタノール、体積比 $1:7:1:7$)で電解エッティングを施して光顕観察を行った。

硬さ試験は組織検査後、同一試料をマイクロビックカース硬さ計を使用し荷重 200 g で測定した。

透過電顕用薄膜作製にはジェットポリッシング法を採用し、研磨液には硝酸、過塩素酸の混合液(体積比、95:5)を用いた。研磨条件は電流 $1.6 \sim 1.8\text{ A}$ 、液温 $13 \sim 16^{\circ}\text{C}$ とし、研磨終了後速やかにエチルアルコールにて十分に洗浄し乾燥した。薄膜の透過観察には加速電圧 200 KV の日本電子K・K製電子顕微鏡で行った。

3. 試験結果

3.1 常温の機械的性質

3.1.1 引張性質

時効温度が800～1000°Cで1000時間までの恒温時効および熱サイクル時効処理を行った材料についての室温引張試験の結果をそれぞれFig.3～5に示す。

800°Cでの時効の場合 (Fig.3), 恒温時効材, 热サイクル時効材とともに時効時間経過に伴い降伏強さ, 引張強さは徐々に上昇し, 時効前の各々と比べると降伏応力で5～6 kg/mm², 引張応力で10～15 kg/mm² の増加がみとめられた。これに対して全伸びは時効時間の経過に伴って顕著な変化を示し, 特に熱サイクル材の延性低下の進行が早まる傾向が認められる。

Fig.4に示す900°Cの結果では恒温時効材, 热サイクル材とともに時効時間の増大に伴う降伏強さと引張強さの変化は800°Cの場合ほどではないが同様の傾向を示し, 延性低下も顕著である。

一方, これに対してFig.5に示す1000°Cの結果では恒温時効材, 热サイクル時効材とともに時効時間の増大に対する強度特性は目立って変化しない。一方全伸びは時効時間の増加に伴い若干減少するがその程度は少なく長時間側では热サイクル材の方が恒温時効材より延性低下は少ない。これらのFig.3～5の結果から延性の低下は热サイクル時効温度により著しく異り800°Cの場合では全伸びが溶体化処理材を基準にすれば当初値の70%程度までに低下するが1000°C時効の場合には低下は比較的少ない。さらに, 溶体化処理材の全伸び ϵ : Solution treated 6.0.2%を基準にして, これまでの結果をプロットしなおすとFig.6のように表わすことができる。基準線より値が下になるほど, 全伸びの時効による減少の度合が大きいことを表わす。伸びの減少割合を時効温度についてみれば1000時間時効後の到達値で見るかぎりは試験を行った範囲では時効温度が低い程延性低下が著しい。しかし, 伸びの時間に対する減少割合は900°Cで最も大きい値を示した。時効モード, すなわち恒温か热サイクルかによる差は全体的にみると実用上問題となるほどの大きな差が無いことがわかる。伸びの時効時間変化はまず热サイクル材に比較的大きな低下が生じ, 更に時間がたつと飽和する。一方恒温材では热サイクル材で認められるような大きな伸びの低下は長時間側で生じ更に時間が経つと热サイクル材の飽和値よりも小さくなる。この伸びの変化の傾向は800°Cでも同様に生じ, 1000時間以上で热サイクル材の伸び減少が恒温材で上回るようになるとみることができる。

次に, 室温引張時の全伸びの変化を時効温度と時効時間の相関グラフにプロットしたものがFig.7である。各々の温度での延性値をプロットして等高線で表わすとCカーブで表わされ, そのノーズ部は热サイクル時効を受けることによって短時間側へ移行する。すなわち, このことから热サイクル時効は延性低下の進行を早めていると判断される。

更にFig.8には積算時効時間1000時間後の延性低下率を示す。時効前の延性を1としてその比をみると800～900°C附近で極小値を示し, その値は当初値の約40%程度しかない。

3.1.2 硬さ

硬さ試験は簡単な方法であり, 同一試料に対して経続して時効を与えて経過を追跡できる利点を備

えている。

800°Cと1000°Cの熱サイクル材の硬さおよび引張強度の変化におよぼす時効時間の影響を調べた結果をFig.9, 10に示す。硬さは恒温時効材、熱サイクル時効材の両材料とも時効時間の経過とともに増大し、積算時効時間1000時間を越えてもなおその傾向がみられる。しかし、恒温時効材とを比較すると後者の方が低い。これらの硬さに関する一連の挙動は引張強さについてみられる挙動とおおまかに対応関係が認められる。Fig.10の1000°Cの結果では積算時効時間1000時間後でも硬さは増加の傾向にある。熱サイクル時効材は恒温時効材に比べるとやや硬化が少ないように見受けられ、延性、引張強さ等の変化傾向と対応を示している。

3.1.3 衝撃試験

材料の延性変化は変形速度が大きいほど延性の低下を顕著に調べることが出来るので方法として検討しておく必要がある。

ハスティロイーXの熱サイクル時効による衝撃値の変化を時効時間についてプロットした結果をFig.11に示す。いずれの温度においても衝撃値は時効時間1時間までの間に急激に低下する。それ以後の衝撃値は時効時間の経過に伴う変化は時効温度1000°Cを除いて単調減少の傾向を見せる。熱サイクル時効材の衝撃値は1000°Cの場合を除けば恒温時効材よりもやや低いが減少の傾向はほとんど同じである。

Fig.12にハスティロイーXの時効時間一時効温度一衝撃値線図を示す。図中の数字②③⑤⑦⑩は衝撃値($\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$)の等高線分布を示す。どの等衝撃値カーブにおいても熱サイクル時効を受けることによってCカーブの突起(ノーズ)部は短時間側へ移行する。すなわち、熱サイクル時効は衝撃値を一様に低下させ若干脆化を加速するものと判断出来る。この傾向はFig.7で示した引張試験結果と定性的に対応するが、温度、時間による進行の前後の発生がなく一様である点が異っている。

Fig.13に時効前の材料の衝撃値と積算時効時間1000時間後の衝撃値の比を時効温度の関数として表わした結果を示す。恒温時効材では当初値に対して、600°Cで30%, 900°Cで5~6%, 1000°Cで25%程度の残存値を保持しており、熱サイクル時効材とともに900°Cに極小値を持ち、室温から1000°Cまでにわたって両者の差は総体的には僅かである。シャルピー試験における変形の一つの指標として破断試験片の横膨出率と時効時間との関係を求めた。試験前の幅(b), 後の幅(b_0)としてマイクロメーターで測定し、 b_0-b/b の式で横膨出率を算出した。Fig.14は溶体化処理材の横膨出率を1として、恒温時効材の横膨出率を600~1000°Cの温度範囲につき示したものである。恒温時効後の横膨出率変化を見ると、高温ほど時効初期の落ち込みが大きいことがわかるが1000°Cの高温側を除いて900°Cまではその後ゆるやかな減少を与えて時効温度が高くなるほど膨出比は低下が大きい。ただし1000°Cの横膨出率は一度短時間で低下するがその後はむしろ回復気味の傾向を示す。最低値を示す900°C時効では1000時間後には初期値の10%程度となり、低下の傾向はFig.13に示した衝撃値の結果ともよく一致する。又、600~700°C付近の温度域では当初の低下は少いがその後時間とともに低下が続く傾向を示す。

3.2 ミクロ組織

3.2.1 光学顕微鏡観察

時効温度 800°C と 1000°C における観察結果を Fig.15 に示す。800°C で積算時効時間 1000 時間におよぶ恒温時効後は粒界、粒界近傍、双晶等に沿って炭化物の析出が見られる。又この温度での熱サイクル材の結果では粒界の炭化物が凝集粗大化し、粒内にも炭化物が多数確認される。1000°C の場合は恒温時効材は更に析出物の凝集粗大化の傾向が著しいのに対して熱サイクル時効材は粒界析出物の大部分が消滅し、粗大な粒内析出物のみが認められる。

Fig.16 に示した結果は反射電子像で観察したものである。これから Fig.15 と同様に 1000°C の熱サイクル材では粒界近傍の析出物が認められない。このことが 1000°C では熱サイクル材の方が恒温時効材よりも延性低下が小さく (Fig.8)、吸収エネルギーもやや大きい (Fig.11) ことに対応していると思われる。これらのことから実験で観測された時効に伴う延性低下は炭化物の析出と一致しており、とくに後の破面観察が示すように粒界析出による粒界脆化が主な原因と考えられる。

3.2.2 透過電子顕微鏡観察

Fig.17 に 800°C 時効後の観察結果を示す。恒温時効材では粒界に沿って炭化物が密に析出しているが、熱サイクル時効材ではこれらの粒界炭化物のみならず粒界近傍にも炭化物の析出が認められる。

Fig.18 には同様に 900°C 時効後の観察結果を示す。恒温時効後の観察結果と比較して熱サイクル時効後は粒界炭化物の析出が顕著である。マトリックスにおける炭化物が比較的少ないのは上記 800°C 時効後の結果も含めて時効時間が 64 時間と少なく、従って時効の初期段階を見ているためである。

3.2.3 破面のミクロフラクトグラフィー

Fig.21～27 に室温引張試験後の破面観察結果を示す。溶体化処理材の結果を Fig.19 に示す。(a) は破面に対して側面方向からの光顕観察結果を示し、(b) はその同一視野を走査電顕にて観察したものである。(c) は破面観察の結果であり、(c-1) は円内部を更に詳しく拡大観察したものである。延性破壊を示すディンプルパターンが認められる。

Fig.20 は 800°C で 300 時間恒温時効した後の破面観察結果を示す。これより明らかなように、粒内破壊、粒界破壊の混合モードを呈しており、粒内破壊部には特に目立つ大変化は見られないが粒界破壊部には微細な析出物が線状に観察される。それに対して同じ温度、時間の熱サイクル時効材は Fig.21 の粒界破壊が主である。このことより、Fig.6 および 8 で示されている時効法による延性低下の違いは熱サイクル時効によって粒内破壊と粒界破壊の混合モードから粒界破壊モードへ遷移したためと云うことができる。

Fig.22, 23 には 900°C 恒温時効材および熱サイクル材の破面観察結果を示す。破壊に関係のある粒界の析出物の組成が Mo に富むことから M₆C 型炭化物の析出と推定した。

1000°C の結果を Fig.24, 25 に示す。Fig.24 の恒温時効材の(a) で Ni メッキ層との境界部は(c), (c-1) の結果から、ほとんど粒内破壊である。それに対して熱サイクル材は Fig.25 によれば全体として粒界で破壊している。しかし、円内に注目して見ると一部粒内割れも観察され Mo を

含む粒状の析出物に沿って破壊が起きている部分も多少見られる。以上のことから延性低下が定性的には粒界破壊の割合と関係を持っていることが推定される。

3.2.4 EPMAによる観察および元素分析

時効とともに延性の低下が破壊モードの変化（粒内から粒界に遷移する）と関連していることに注目して、元素分析を主とする破面解析結果と延性の変化との関係について検討した。破面におけるEPMAによる元素分析は破面の状態によって影響を受けるため一般に定量性については必ずしも精度は高くない。ここでは粒界炭化物析出という観点で二つの主要な炭化物があり、 M_6C が主としてMo, $M_{23}C_6$ がCrを主体とすることからMo, Crについて並行して定量を行いそれらの相対関係に注目した。そして延性の時間的な変化と対応させるため各々の時効温度毎に、時効時間の経過とともに変化するMo, Cr量を調べた。分析値の変化はMo, Cr量それぞれについて時効後の変化率 = (時効後の値 - 時効前の値) / 時効前の値、として半定量的に評価した。

Fig.26に800°C時効の場合のMo量の変化を示す。時効時間の経過とともにMo量は増加の傾向を示し、300時間以後は急激な増加を示す。熱サイクル材については200~300時間の時効後急増し始め1000時間時効後には15%以上の増加が確認された。これに対して、Fig.27に示すようにCr量は800°C時効では熱サイクル材に長時間側で増加傾向があるものの顕著な変化は認められない。

900°C時効の場合の変化率をMo量についてはFig.28に、Cr量についてはFig.29に示す。Mo量は恒温時効材については時効初期から増加の傾向にあり、長時間時効後ほど著しい。熱サイクル時効材は恒温時効材よりも高い値を示す。Cr量は熱サイクル材よりも逆に恒温時効材の方が増加が認められる。

Fig.30, 31に示すように1000時間時効の結果では炭化物の分解、再固溶等があると考えられ、900°C程の顕著な析出は認められない。しかしMo量については10%程度の増加が認められた恒温時効材、熱サイクル材ともに長時間側になるほど変化が顕著である。Cr量は恒温時効材ではわずかな増加が認められるが熱サイクル材は長時間側でさらに顕著な増加が認められた。ここで注意を要するのは観測される値が常に粒界におけるMo, Cr濃度の変化を示しているのではなく、破面における粒界と粒内の顕出比率の変化とも関係していることである。

4. 考 察

4.1 熱サイクル時効の効果

ニッケル基耐熱合金では高温下で長時間時効中の組織安定性と機械的性質の変化とが密接に関連している。ハステロイ一Xはクロム、鉄およびモリブデンを多量に固溶させた固溶体強化型Ni基合金で、比較的相安定性が高い。しかし、炭化物の析出温度域での長時間加熱による時効では炭化物の析出形態、配向性が組成の偏析状態や結晶粒度など金属学的因素に依存して変わりミクロ組織と対応して常温の機械的性質が影響を受ける。特に常温延性の低下は顕著であり、主にこの原因は粒界炭化物

含む粒状の析出物に沿って破壊が起きている部分も多少見られる。以上のことから延性低下が定性的には粒界破壊の割合と関係を持っていることが推定される。

3.2.4 EPMAによる観察および元素分析

時効とともに延性の低下が破壊モードの変化（粒内から粒界に遷移する）と関連していることに注目して、元素分析を主とする破面解析結果と延性の変化との関係について検討した。破面におけるEPMAによる元素分析は破面の状態によって影響を受けるため一般に定量性については必ずしも精度は高くない。ここでは粒界炭化物析出という観点で二つの主要な炭化物があり、 M_6C が主として Mo, $M_{23}C_6$ が Cr を主体とすることから Mo, Cr について並行して定量を行いそれらの相対関係に注目した。そして延性の時間的な変化と対応させるため各々の時効温度毎に、時効時間の経過とともに変化する Mo, Cr 量を調べた。分析値の変化は Mo, Cr 量それぞれについて時効後の変化率 = (時効後の値 - 時効前の値) / 時効前の値、として半定量的に評価した。

Fig.26 に 800°C 時効の場合の Mo 量の変化を示す。時効時間の経過とともに Mo 量は増加の傾向を示し、300 時間以後は急激な増加を示す。熱サイクル材については 200 ~ 300 時間の時効後急増し始め 1000 時間時効後には 15% 以上の増加が確認された。これに対して、Fig.27 に示すように Cr 量は 800°C 時効では熱サイクル材に長時間側で増加傾向があるものの顕著な変化は認められない。

900°C 時効の場合の変化率を Mo 量については Fig.28 に、Cr 量については Fig.29 に示す。Mo 量は恒温時効材については時効初期から増加の傾向にあり、長時間時効後ほど著しい。熱サイクル時効材は恒温時効材よりも高い値を示す。Cr 量は熱サイクル材よりも逆に恒温時効材の方が増加が認められる。

Fig.30, 31 に示すように 1000 時間時効の結果では炭化物の分解、再固溶等があると考えられ、900°C 程の顕著な析出は認められない。しかし Mo 量については 10% 程度の増加が認められた恒温時効材、熱サイクル材ともに長時間側になるほど変化が顕著である。Cr 量は恒温時効材ではわずかな増加が認められるが熱サイクル材は長時間側でさらに顕著な増加が認められた。ここで注意を要するのは観測される値が常に粒界における Mo, Cr 濃度の変化を示しているのではなく、破面における粒界と粒内の顕出比率の変化とも関係していることである。

4. 考 察

4.1 熱サイクル時効の効果

ニッケル基耐熱合金では高温下で長時間時効中の組織安定性と機械的性質の変化とが密接に関連している。ハステロイ-X はクロム、鉄およびモリブデンを多量に固溶させた固溶体強化型 Ni 基合金で、比較的相安定性が高い。しかし、炭化物の析出温度域での長時間加熱による時効では炭化物の析出形態、配向性が組成の偏析状態や結晶粒度など金属学的因素に依存して変わりミクロ組織と対応して常温の機械的性質が影響を受ける。特に常温延性の低下は顕著であり、主にこの原因は粒界炭化物

の量、種類およびその形態にあると考えられる。

先に述べた一連の実験結果から判断されるように、恒温時効でも延性低下が起こるが熱サイクル時効ではその進行が若干早められる傾向を認めた。最高温度800°Cで熱サイクル時効を与えた材料の組織は900°Cの恒温材の組織とほぼ類似し、900°Cの熱サイクル材は1000°Cの恒温材に近い組織が観察されることから熱サイクル時効の析出促進の様子がわかる。これらの時効による組織の変化が延性低下をもたらすのは粒内破壊モードから粒界破壊モードへ遷移すること、破面における析出物(Mo, Cr)の変化と延性変化との関係、熱サイクルの時効時間が多い程顕著であることなどから、さらに対応関係が明瞭となった。熱サイクル時効での延性低下と恒温時効での延性低下量の差は十分設計でカバーされている範囲であり、実用上問題にする程のものではないと判断される。しかし、その原因については具体的な証拠は得られないものの、おそらく温度の変動を繰り返し受けることによって析出核の形成を支配する速度過程が何らかの影響を受けるものと思われる。とくに炭化物が粒界にやや多く形成される傾向が生じるのは熱サイクルに伴う内部応力が結晶の不連続接点である粒界に集中し易いことと関係があると思われる。さらに粒界近傍は炭化物の形成によって一時的に析出に関与する元素の欠乏層を生じることが知られているが恒温時効材に比べて熱サイクル時効材で延性低下が早く生じ易いのはこのような組織の状態とも関係があると考えられる。いずれにせよ析出現象中心に見るとFig.15の光顯観察結果やFig.26~31の破面分析結果などを総合するとこの温度領域では粒内と粒界で析出が起り、とくに粒界炭化物の析出が顕著である。

一方、高温領域では析出の促進効果は消失し、逆に析出域の上限近傍温度にあることと関連して、炭化物の分解、再固溶の促進が起こるものと考えられる。すなわち1000°Cにおいては析出過程⁽⁶⁾とは逆に作用し、延性の上昇する傾向にあるがこのことは析出相の相対的な量の減少と機械的性質とが関連づけられる。したがって熱サイクルの温度領域によって延性挙動は著しく異なる。析出物は加熱温度が高くなると凝集粗大化の傾向が出る。1000°C以上で長時間加熱後では粒内析出物の大部分が消滅し、粗大な粒界析出物のみが認められる。Mo含有量の多いこの合金ではCrを多く含む炭化物(M₂₃C₆型)とともにMoに富む炭化物も時効析出し易く、これらはM₆C型の炭化物とされている。^{(7)~(9)}又、粒界破壊は粒界の強さと結晶粒そのものの強さの不つり合いが起るが単純には粒界の強さは粒界における析出物の量や形態等に依存すると考えられる。

以上のことから、ハステロイ-Xでは炭化物の析出によって硬化と延性低下が起こることはある程度避けられない傾向ではあっても析出サイトや析出炭化物の形態の適切な変化をもたらすような手段を見出すことが出来れば、工学的には問題を受容できる範囲に抑えることも可能と考えられる。この臨界的水準がどこに位置するかは高温構造設計指針等の規準の整備が進行途上の現時点では不明であるが、材料工学的立場からは変化を極少にする努力が今後共必要であることは言うまでもないことがある。

4.2 時効による延性低下の実験的評価法

本実験で起用した試験法は半定量的ないし定量的に互に一致する結果をもたらした。上に述べた粒界破断傾向の延性に対する寄与を考慮するならば、機械的性質としては結晶粒の硬化と結晶粒界の結合力低下が二つの重要な要因となっていると考えられるので、最も簡単な方法としては硬さが一つの指標となると考えられる。一方、設計上の何らかの数値として変化を把握するには硬さでは不十分で

あり引張試験が考えられる。しかし、一軸引張試験では加工硬化の寄与で延性値、強度値それぞれの関係から結果はFig. 3～5で見るように変動があり解釈するには個別的に詳しい検討が必要となる。これに対して衝撃試験の結果はFig. 11～12のように比較的単純な傾向を見せ組織変化との対応が明確である。このことから、小型のCT型(Compact Tension)試験片、またはノッチ付三点曲げ試験などによる破壊非性値評価が今後の検討の対象として注目される。

5. 結論

ハスティロイーXについて熱サイクル時効後の組織変化にともなう機械的性質の変化および破面の分析結果等を検討した結果、次のような点が明らかとなった。

- (1) 热サイクル時効を与えると頂部保持温度が炭化物析出温度域では析出が早められ、この温度域を超える領域では析出物の分解、再固溶が促進される。
- (2) 炭化物の析出によって、時効後の常温の引張延性および衝撃値の低下が起こる。その程度は結晶粒界破壊の起り易さと関係があり、主に結晶粒界近傍における析出物の量、種類、および状態によって支配される。
- (3) 降伏強さ、引張強さおよび硬さは炭化物析出域では増加の傾向を示し、積算1000時間時効後でも時効前より高い値を示す。逆に析出物の分解、再固溶が起こると推定される1000°Cでは若干低下する。
- (4) Cr, Moを対象とする破面解析結果と延性の変化との間に対応関係があり、特に長時間時効材では結晶粒界においてMoを含む炭化物、すなわちM₆Cの析出量と延性の変化とが密接に係わり合っているものと考えられる。

謝辞

実験の遂行にあたり助言と討論を頂いた材料工学研究室員および透過電子顕微鏡観察で御援助を頂いた材料物性研究室員各位に謝意を表します。

あり引張試験が考えられる。しかし、一軸引張試験では加工硬化の寄与で延性値、強度値それぞれの関係から結果はFig. 3～5で見るように変動があり解釈するには個別的に詳しい検討が必要となる。これに対して衝撃試験の結果はFig. 11～12のように比較的単純な傾向を見せ組織変化との対応が明確である。このことから、小型のCT型(Compact Tension)試験片、またはノッチ付三点曲げ試験などによる破壊靄性値評価が今後の検討の対象として注目される。

5. 結論

ハスティロイーXについて熱サイクル時効後の組織変化にともなう機械的性質の変化および破面の分析結果等を検討した結果、次のような点が明らかとなった。

- (1) 热サイクル時効を与えると頂部保持温度が炭化物析出温度域では析出が早められ、この温度域を超える領域では析出物の分解、再固溶が促進される。
- (2) 炭化物の析出によって、時効後の常温の引張延性および衝撃値の低下が起こる。その程度は結晶粒界破壊の起り易さと関係があり、主に結晶粒界近傍における析出物の量、種類、および状態によって支配される。
- (3) 降伏強さ、引張強さおよび硬さは炭化物析出域では増加の傾向を示し、積算1000時間時効後でも時効前より高い値を示す。逆に析出物の分解、再固溶が起こると推定される1000°Cでは若干低下する。
- (4) Cr, Moを対象とする破面解析結果と延性の変化との間に対応関係があり、特に長時間時効材では結晶粒界においてMoを含む炭化物、すなわちM₆Cの析出量と延性の変化とが密接に係わり合っているものと考えられる。

謝辞

実験の遂行にあたり助言と討論を頂いた材料工学研究室員および透過電子顕微鏡観察で御援助を頂いた材料物性研究室員各位に謝意を表します。

あり引張試験が考えられる。しかし、一軸引張試験では加工硬化の寄与で延性値、強度値それぞれの関係から結果はFig. 3～5で見るように変動があり解釈するには個別的に詳しい検討が必要となる。これに対して衝撃試験の結果はFig. 11～12のように比較的単純な傾向を見せ組織変化との対応が明確である。このことから、小型のCT型(Compact Tension)試験片、またはノッチ付三点曲げ試験などによる破壊靄性値評価が今後の検討の対象として注目される。

5. 結論

ハステロイ-Xについて熱サイクル時効後の組織変化にともなう機械的性質の変化および破面の分析結果等を検討した結果、次のような点が明らかとなった。

- (1) 热サイクル時効を与えると頂部保持温度が炭化物析出温度域では析出が早められ、この温度域を超える領域では析出物の分解、再固溶が促進される。
- (2) 炭化物の析出によって、時効後の常温の引張延性および衝撃値の低下が起こる。その程度は結晶粒界破壊の起り易さと関係があり、主に結晶粒界近傍における析出物の量、種類、および状態によって支配される。
- (3) 降伏強さ、引張強さおよび硬さは炭化物析出域では増加の傾向を示し、積算1000時間時効後でも時効前より高い値を示す。逆に析出物の分解、再固溶が起こると推定される1000°Cでは若干低下する。
- (4) Cr, Moを対象とする破面解析結果と延性の変化との間に対応関係があり、特に長時間時効材では結晶粒界においてMoを含む炭化物、すなわちM₆Cの析出量と延性の変化とが密接に係わり合っているものと考えられる。

謝辞

実験の遂行にあたり助言と討論を頂いた材料工学研究室員および透過電子顕微鏡観察で御援助を頂いた材料物性研究室員各位に謝意を表します。

参 考 文 献

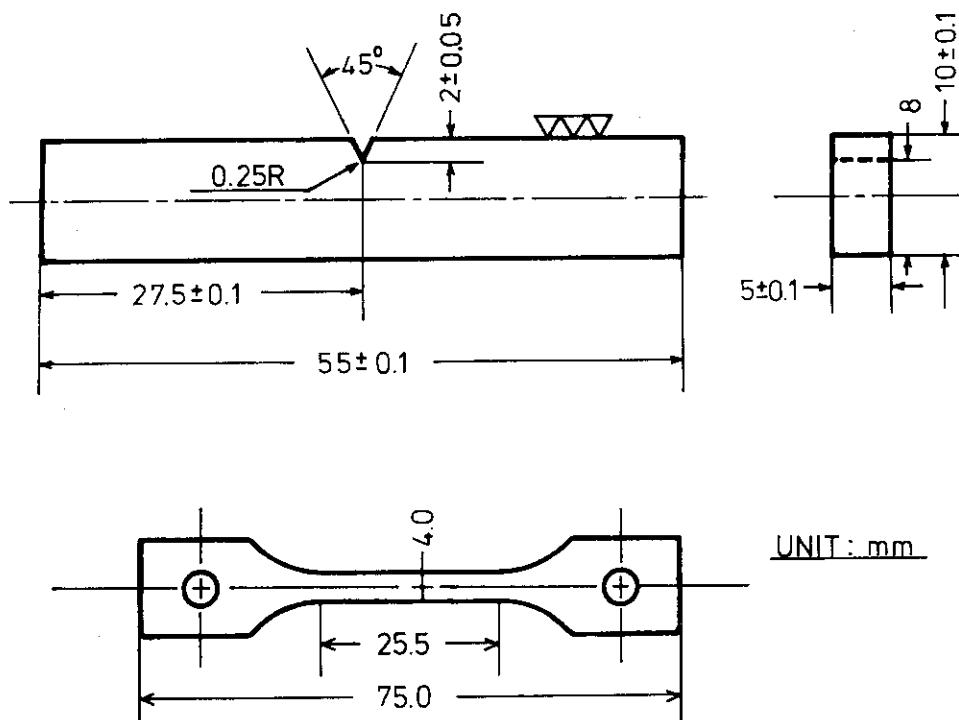
- 1) Arkoosh, M.A., and Fiore, N.F., Met. Trans., 3, 2235, (1972).
- 2) Hammond, J.P., : "Ductility and Toughness Considerations in Elevated Temperature Service" 63, (1978).
- 3) Comprelli, F.A., and Wolff, V.E., : Met. Eng. Quant, 4, 12, (1965).
- 4) Lai, G.Y., : "An Investigation of the Thermal Stability of a Commercial Ni-Cr-Fe-Mo Alloy(Hastelloy Alloy X)": GA-A-14279, (1977).
- 5) Kimball, O.F., : Lai, G.Y., and Reynolds, G.H., ; "Effects of Thermal Aging on the Microstructure and Mechanical Properties of a Commercial Ni-Cr-Co-Mo Alloy (Inconel 617)": GA-A-13722, (1975).
- 6) 渡辺, 菊地, 近藤: JAERI-M 7395, (1977).
- 7) Decker, R.F., and Sims. C.T., "Super Alloys" ed. by Sims, C.T., and Hagel, W.C., [John Wiley & Sons] 55, (1972).
- 8) Sabol, G.P., and Stickler, R.; Phys. Status Solidi, 35, 11, (1969).
- 9) Comprelli, F.A., : "High Temperature Tensile Properties of Selected Alloys after Prolonged Thermal Exposure" GEAP-4794, (1965).

Table 1 供試材の化学組成

Chemical Composition, wt%

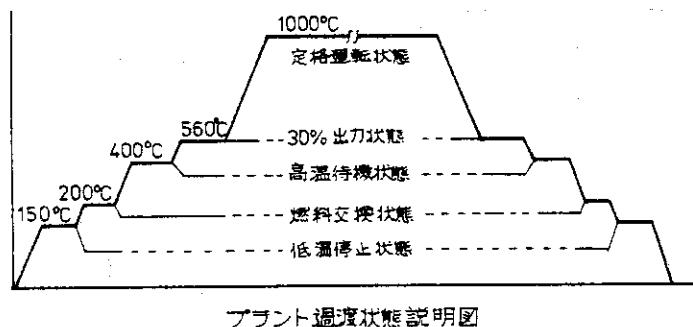
Hastelloy	C	Mn	Si	P	S
-X (Heat-B)	0.06	0.60	0.42	0.007	0.005

Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	Al	Ti
21.55	1.01	8.92	0.45	17.76	Bal.	0.42	0.02



Geometry of Specimen

Fig.1 試験片の形状と寸法



プラント過渡状態説明図

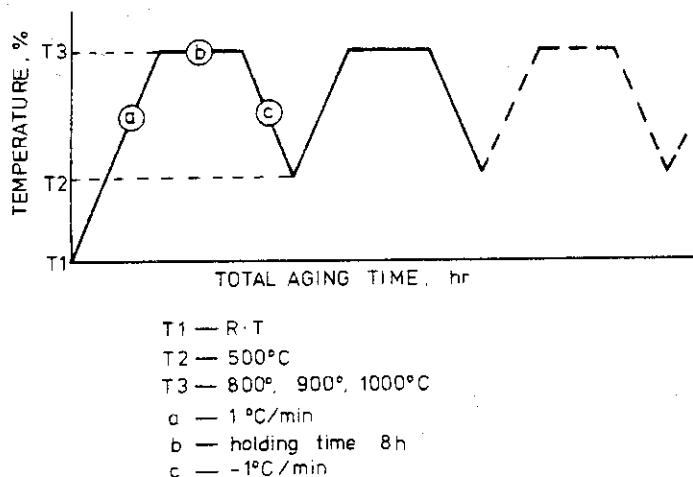


Fig.2 原子炉運転の過渡状態を参考とした熱サイクルモード

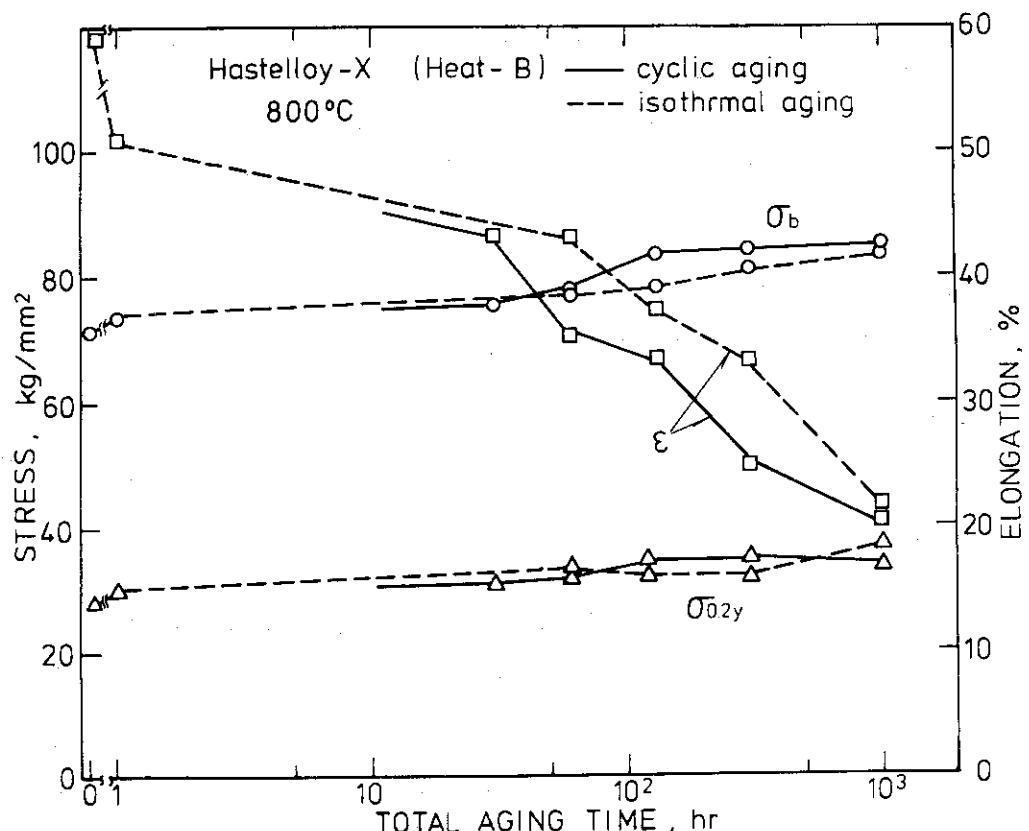


Fig.3 最高温度 800 °Cで熱サイクル時効したハステロイXの室温における引張性質

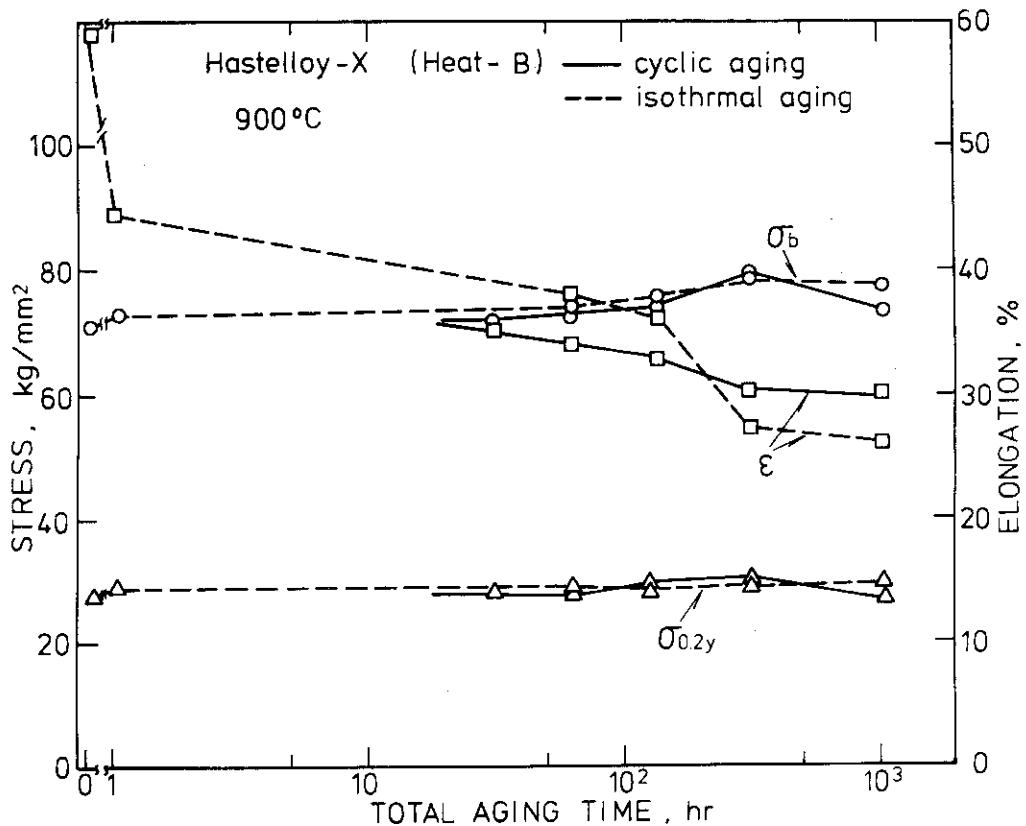


Fig. 4 最高温度 900°C で熱サイクル時効したハステロイーXの室温における引張性質

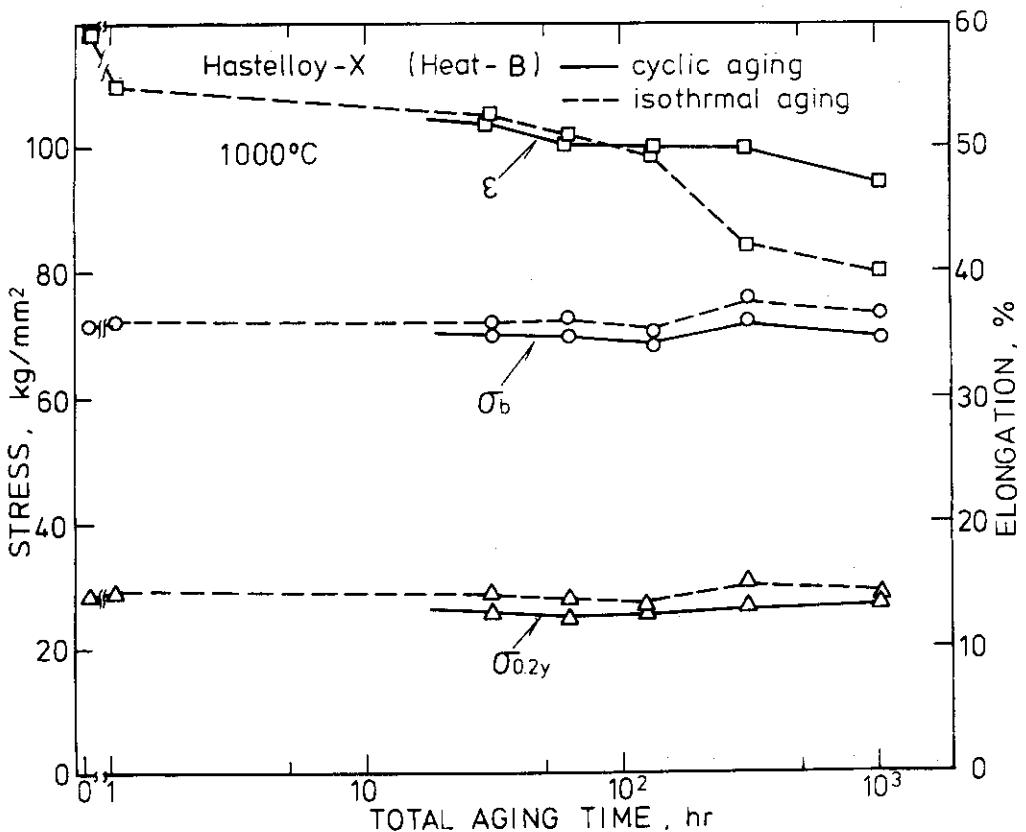


Fig. 5 最高温度 1000°C で熱サイクル時効したハステロイーXの室温における引張性質

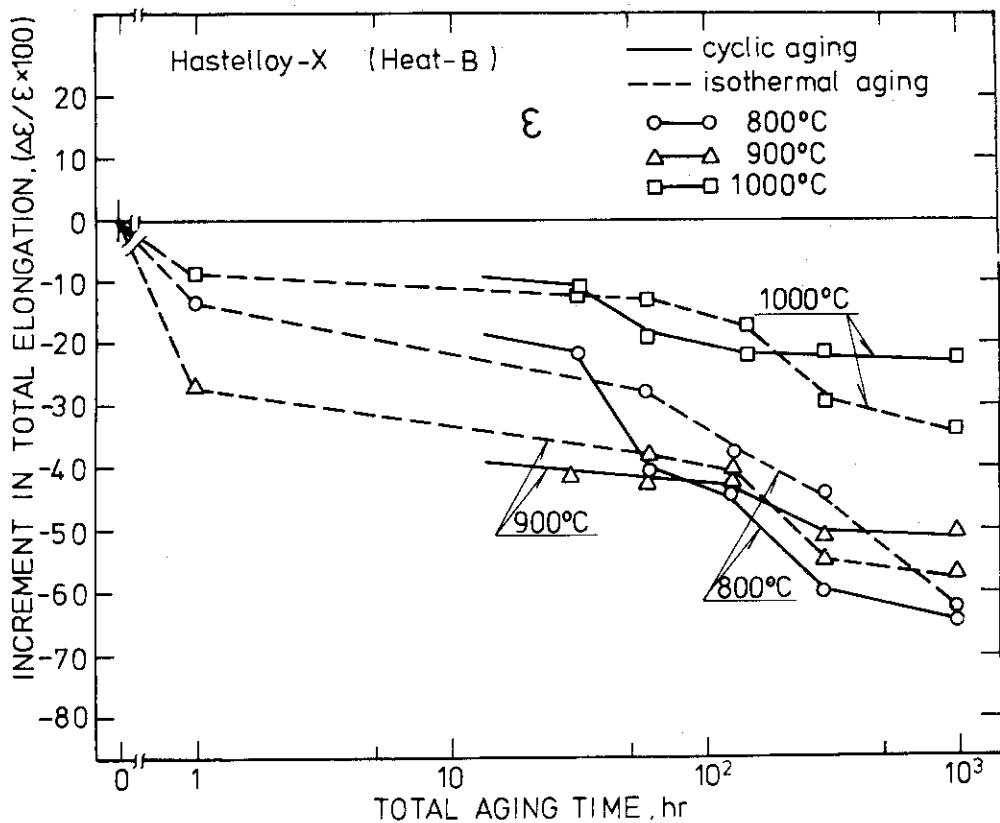
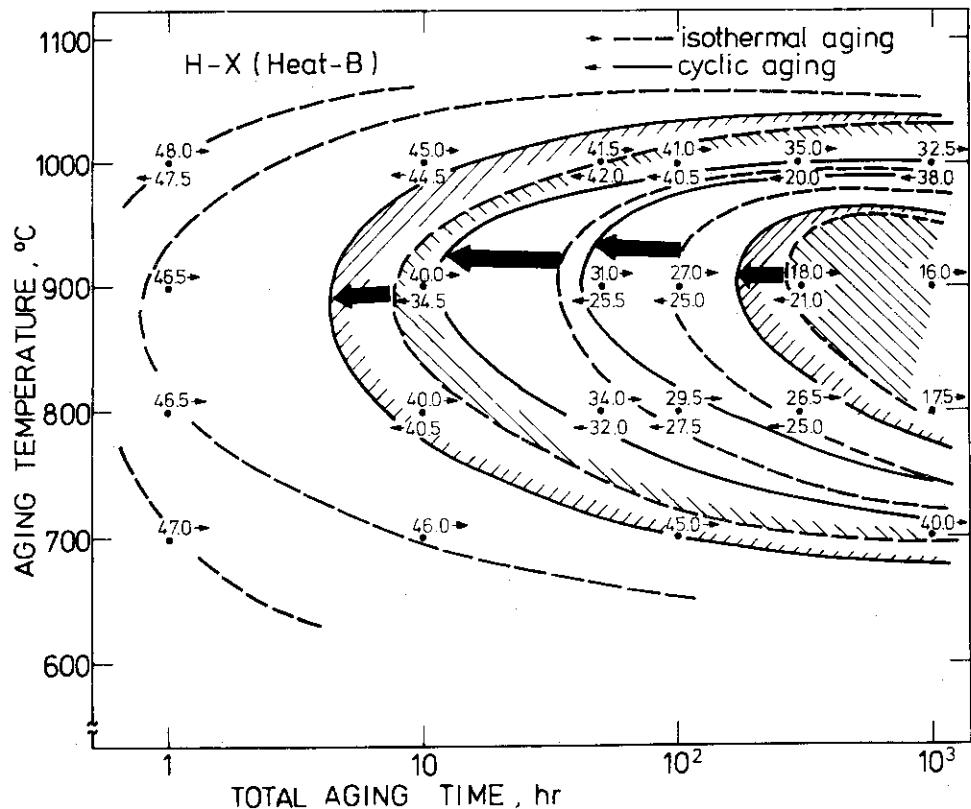


Fig. 6 全伸びの減少と時効時間の関係

Fig. 7 時効時間一時効温度一全伸び線図
(矢印は熱サイクル時効による変化を示す)

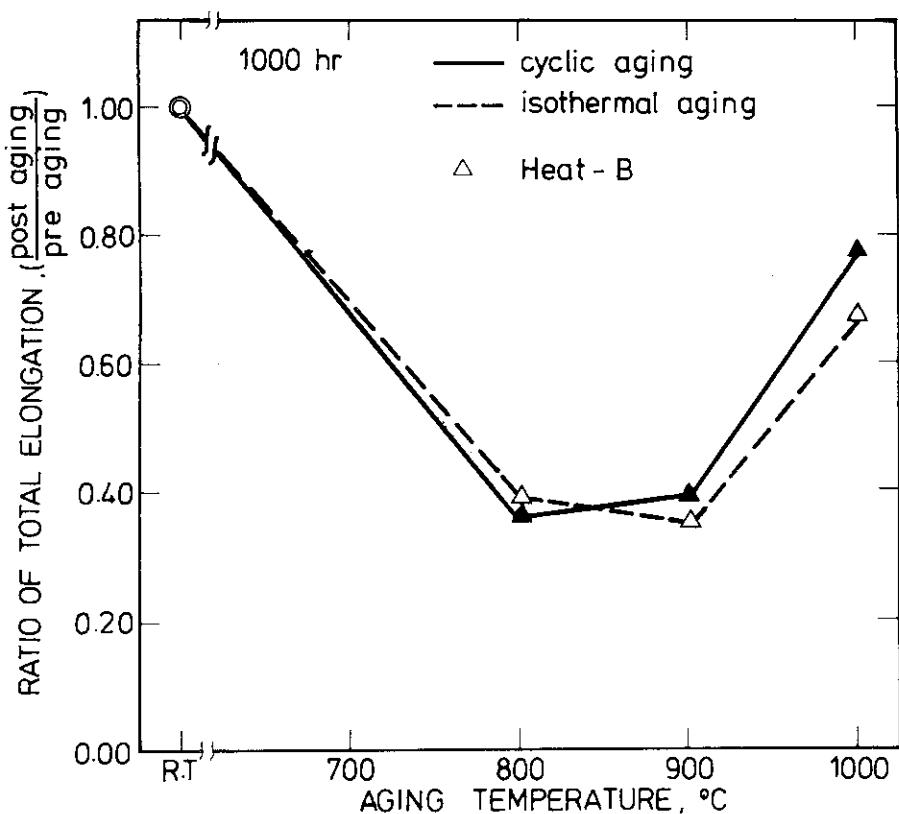


Fig. 8 積算 1000 時間の熱サイクル時効後の全伸びと時効温度の関係

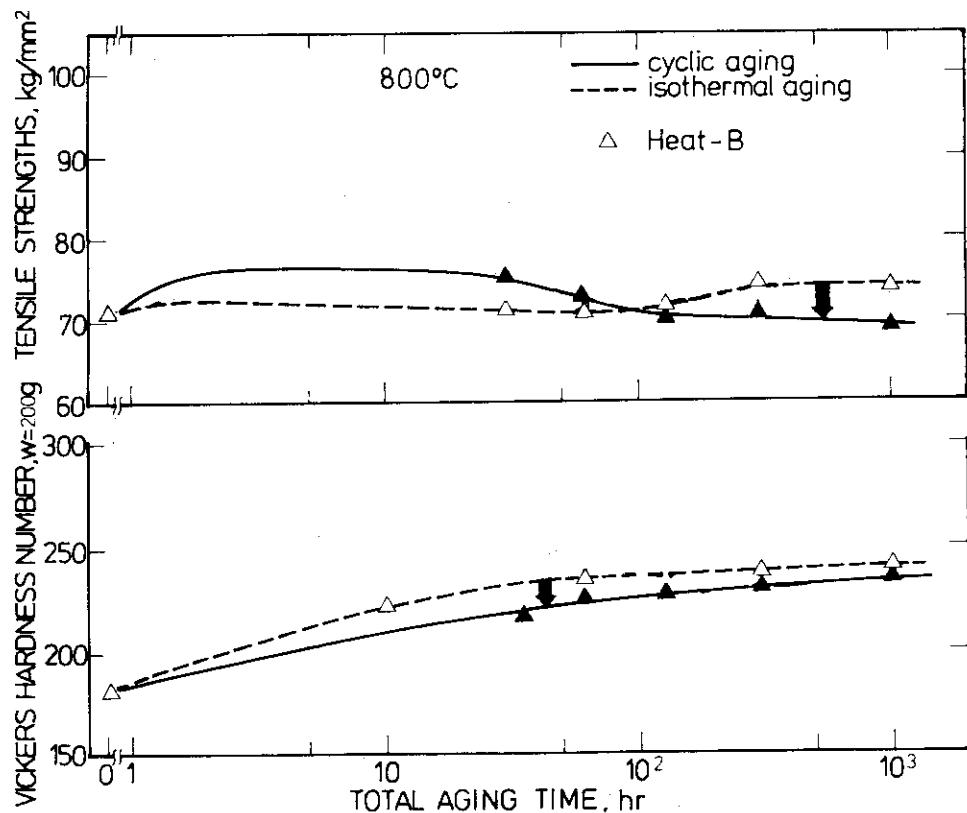


Fig. 9 最高温度 800 °Cで熱サイクル時効したハステロイ-Xの引張強さとビッカース硬さの時間変化

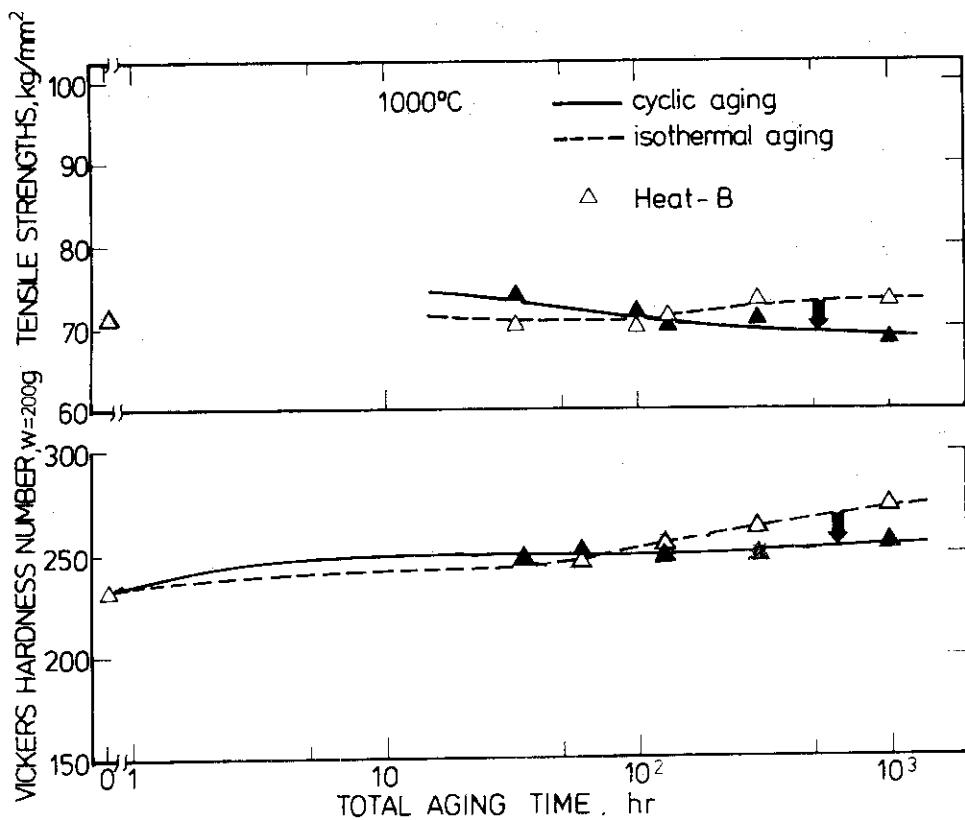


Fig. 10 最高温度 1000°C で熱サイクル時効したハステロイ-X の引張強さとビッカース硬さの時間変化

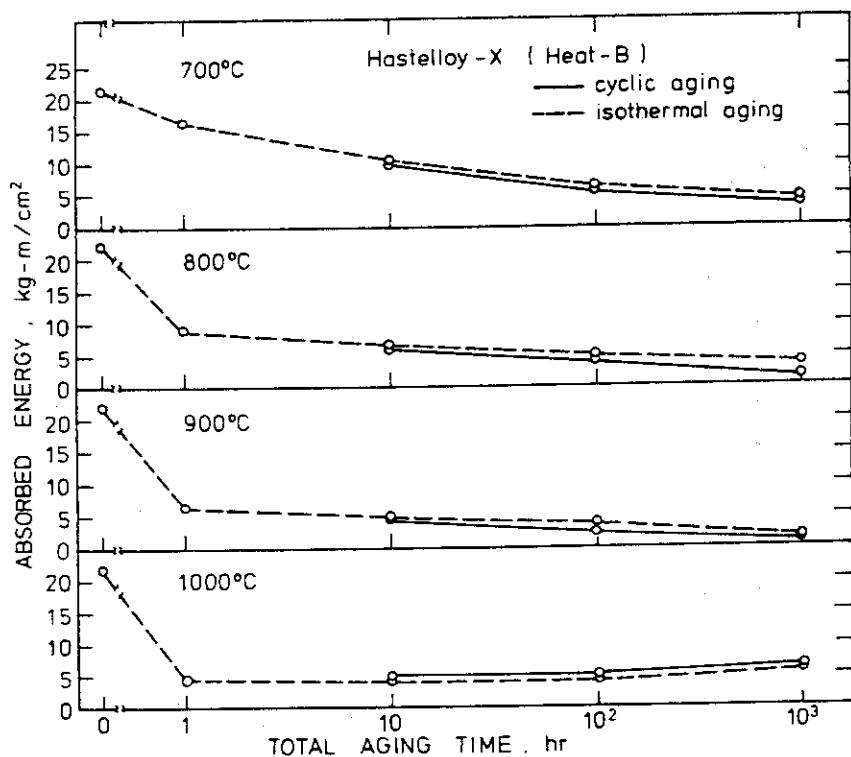


Fig. 11 ハロテロイ-X の衝撃値の時効時間にともなう変化

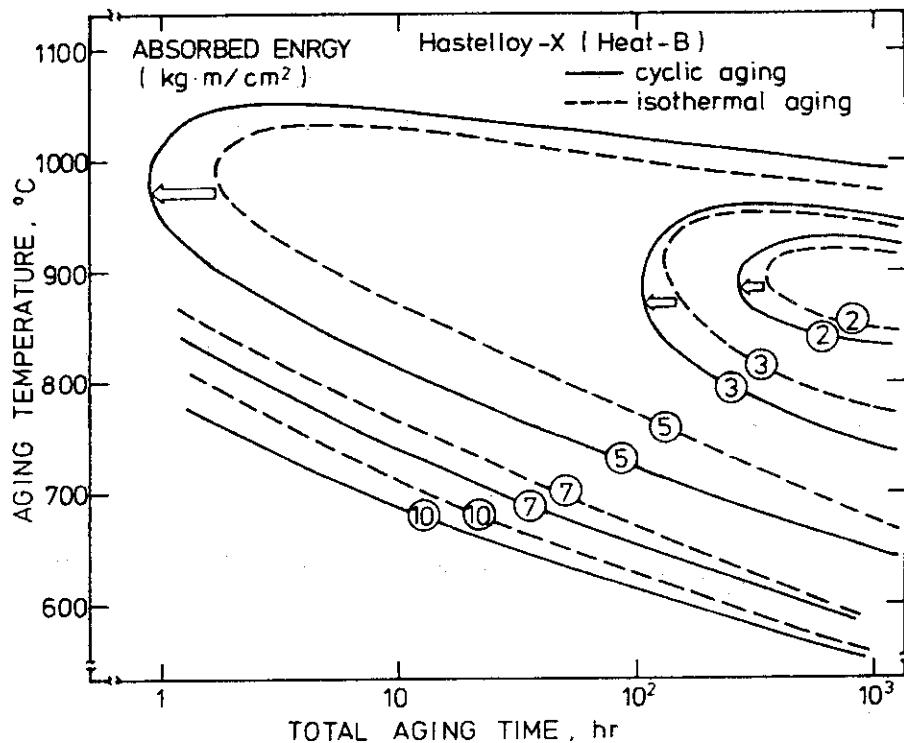


Fig. 12 時効時間—時効温度—衝撃値線図
(矢印は熱サイクル時効による変化を示す)

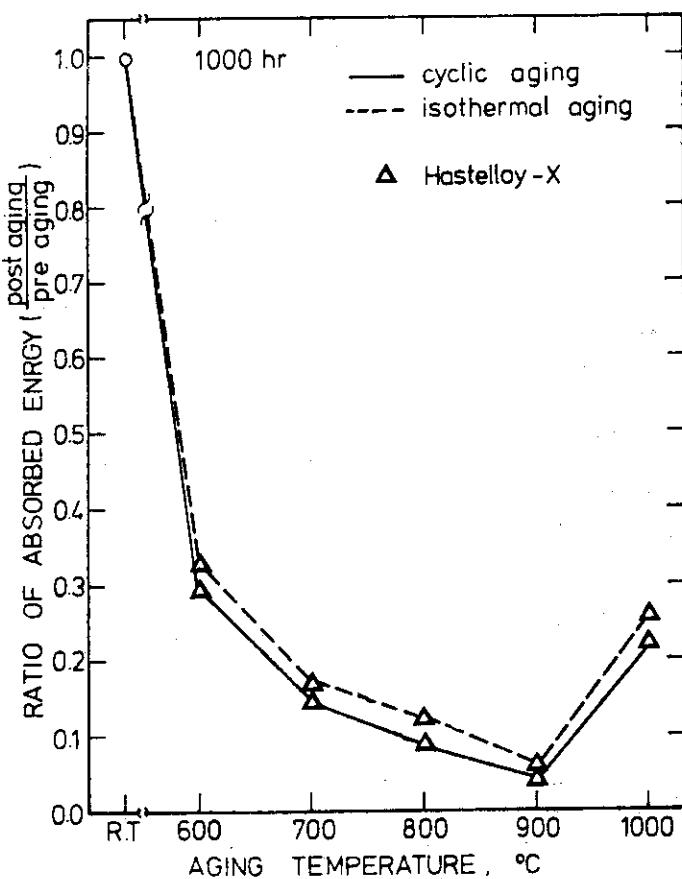


Fig. 13 ハステロイXの衝撃値の時効温度による変化
(積算時効時間は 1000 時間)

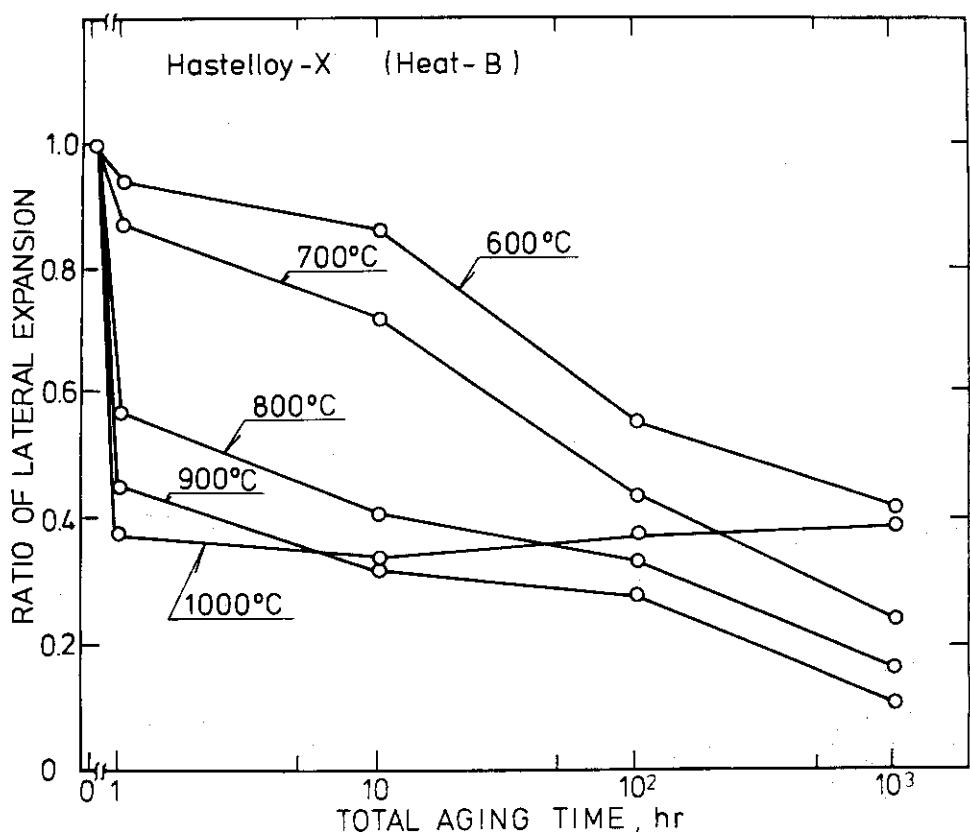
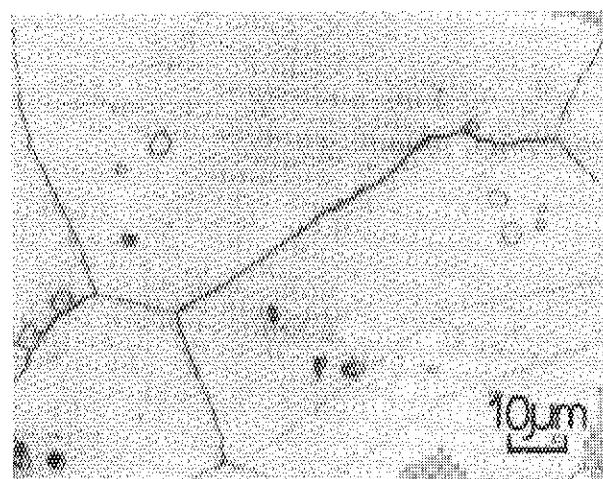


Fig. 14 ハステロイーXの横膨出率の時効時間にともなう変化

Hastelloy-X

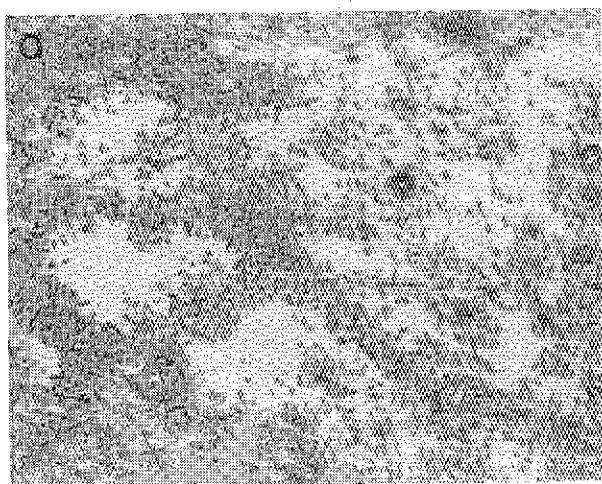


1000 hr

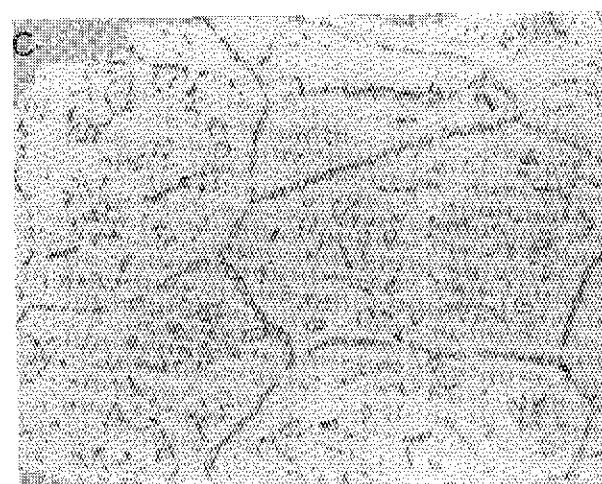
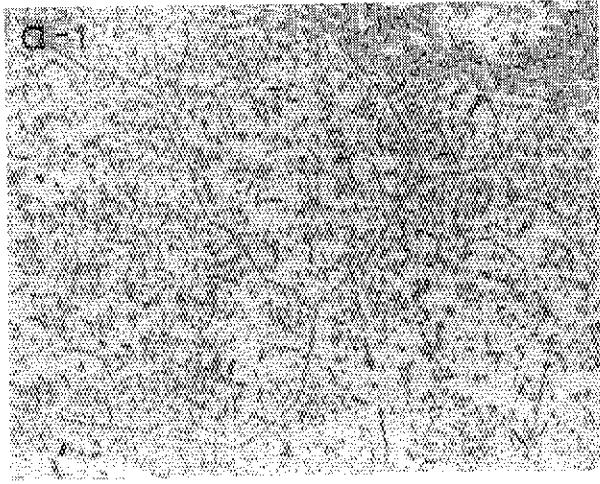
isothermally aged

as solution annealed

cyclically aged



800 °C



1000 °C

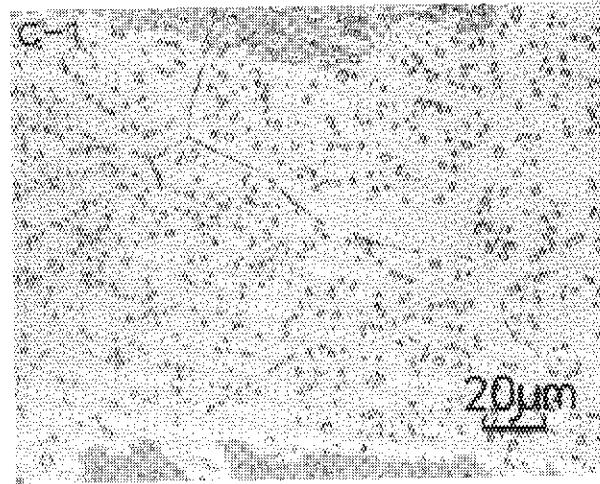
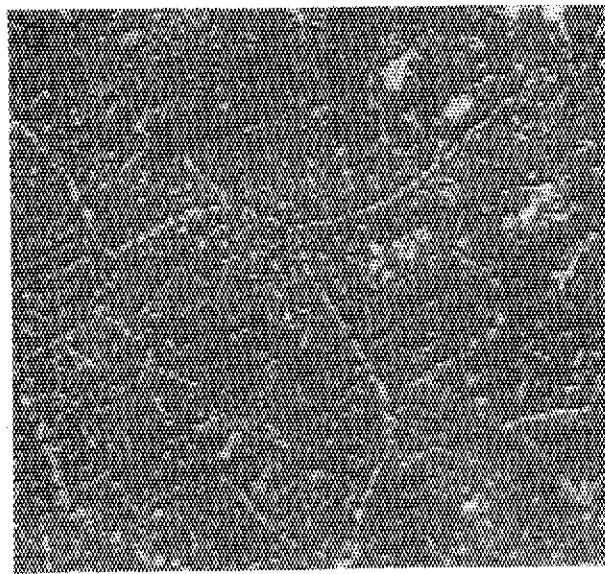
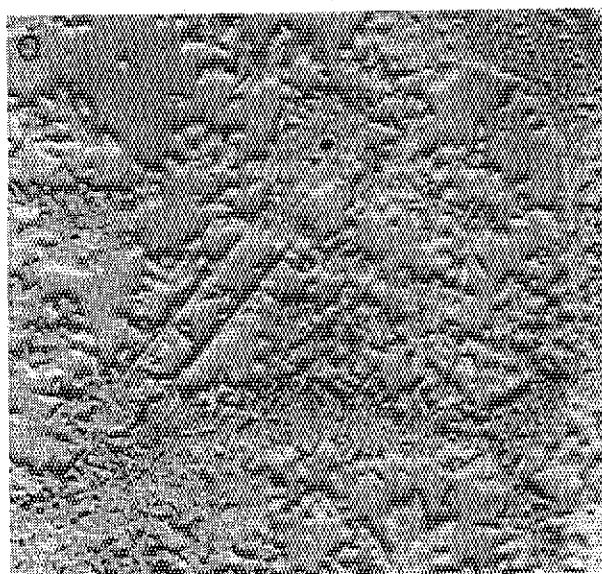


Fig. 15 ハステロイーXの時効によるミクロ組織の変化

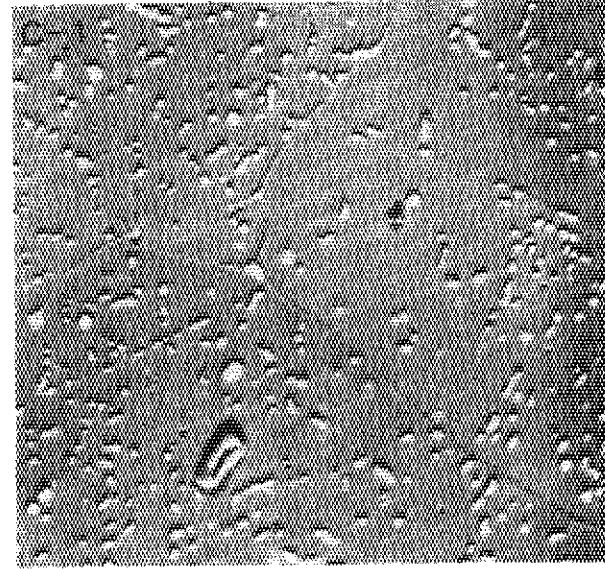
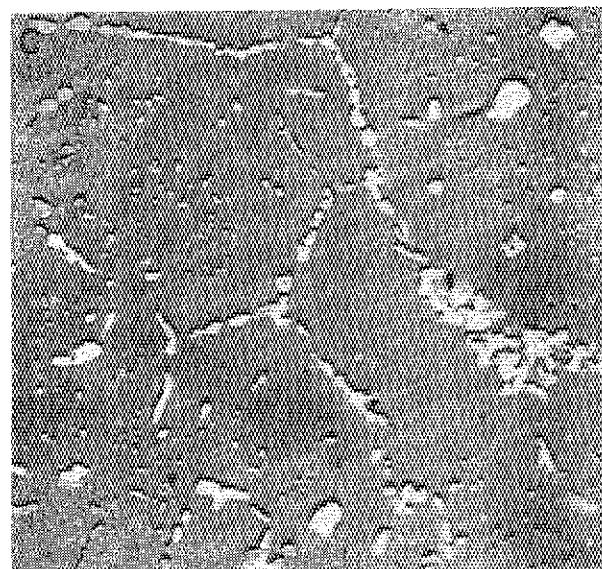
Hastelloy-X

1000 hr

isothermally aged



800°C



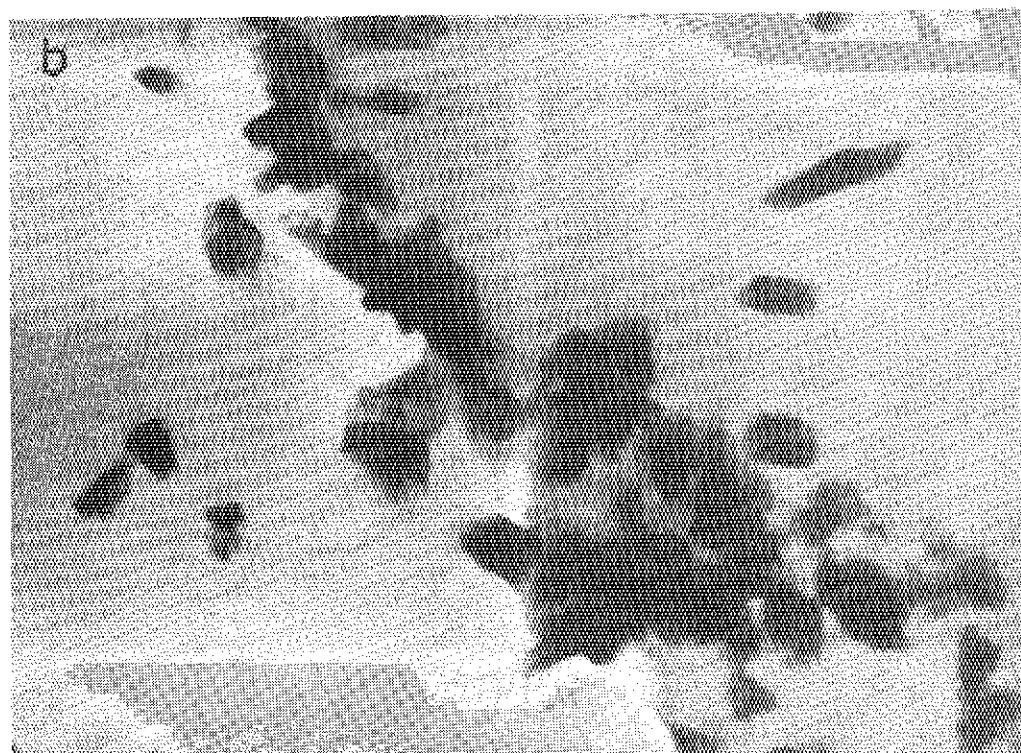
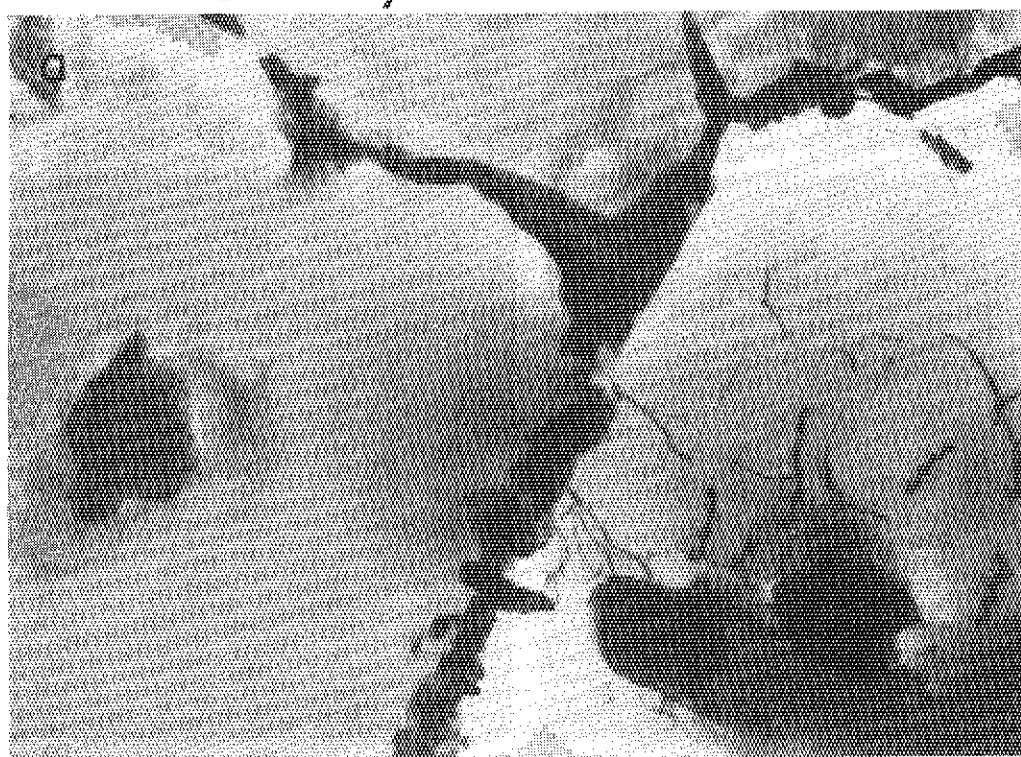
1000°C

15 μ m

Fig. 16 ハステロイーXの時効後の反射電子像

Hastelloy-X

64 hr



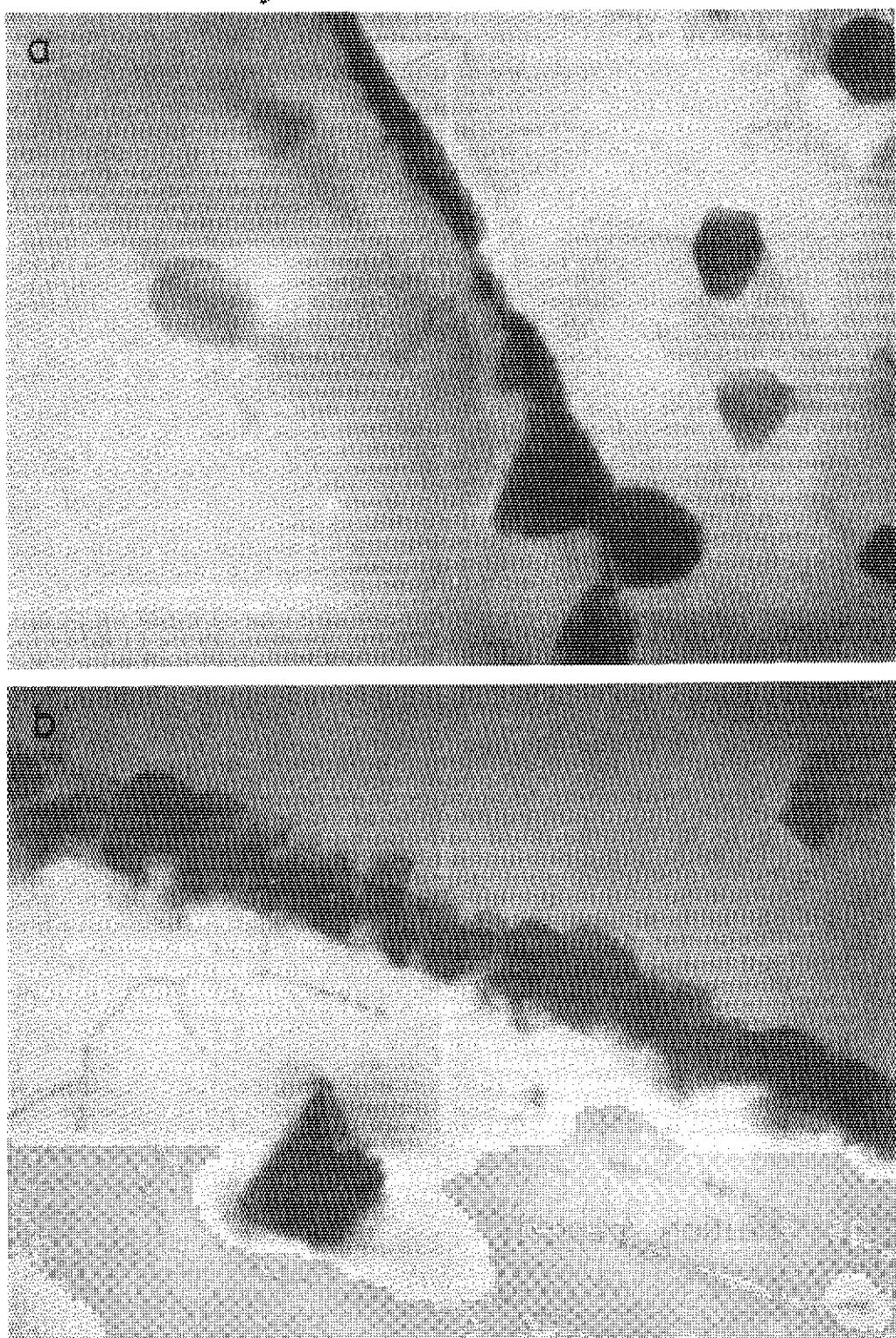
- a. 800 °C, isothermally aged
- b. 800 °C, cyclically aged

1 μm

Fig. 17 ハステロイーXの時効後の透過電顕組織

Hastelloy-X

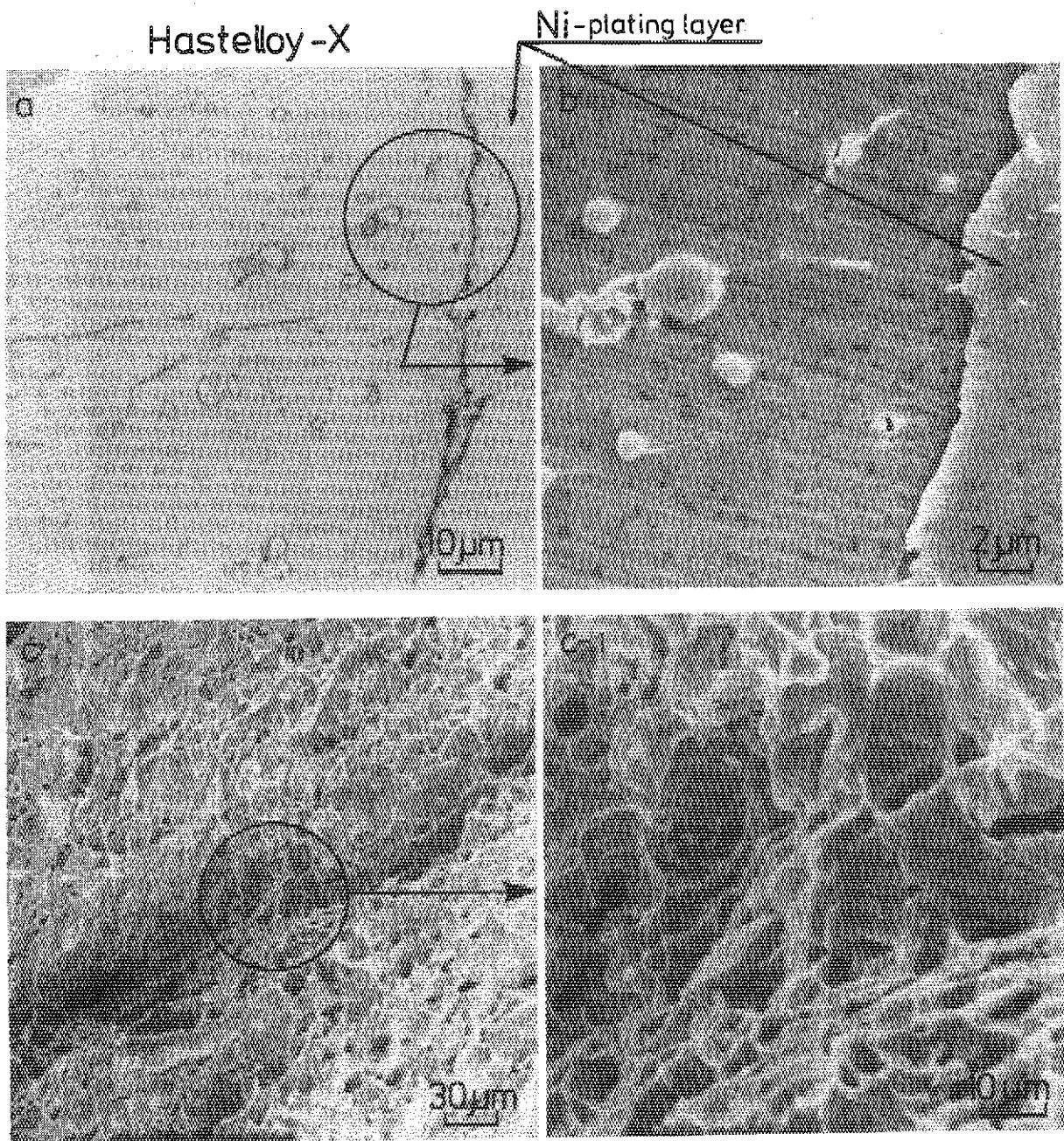
64 hr



- a. 900°C, isothermally aged
- b. 900°C, cyclically aged

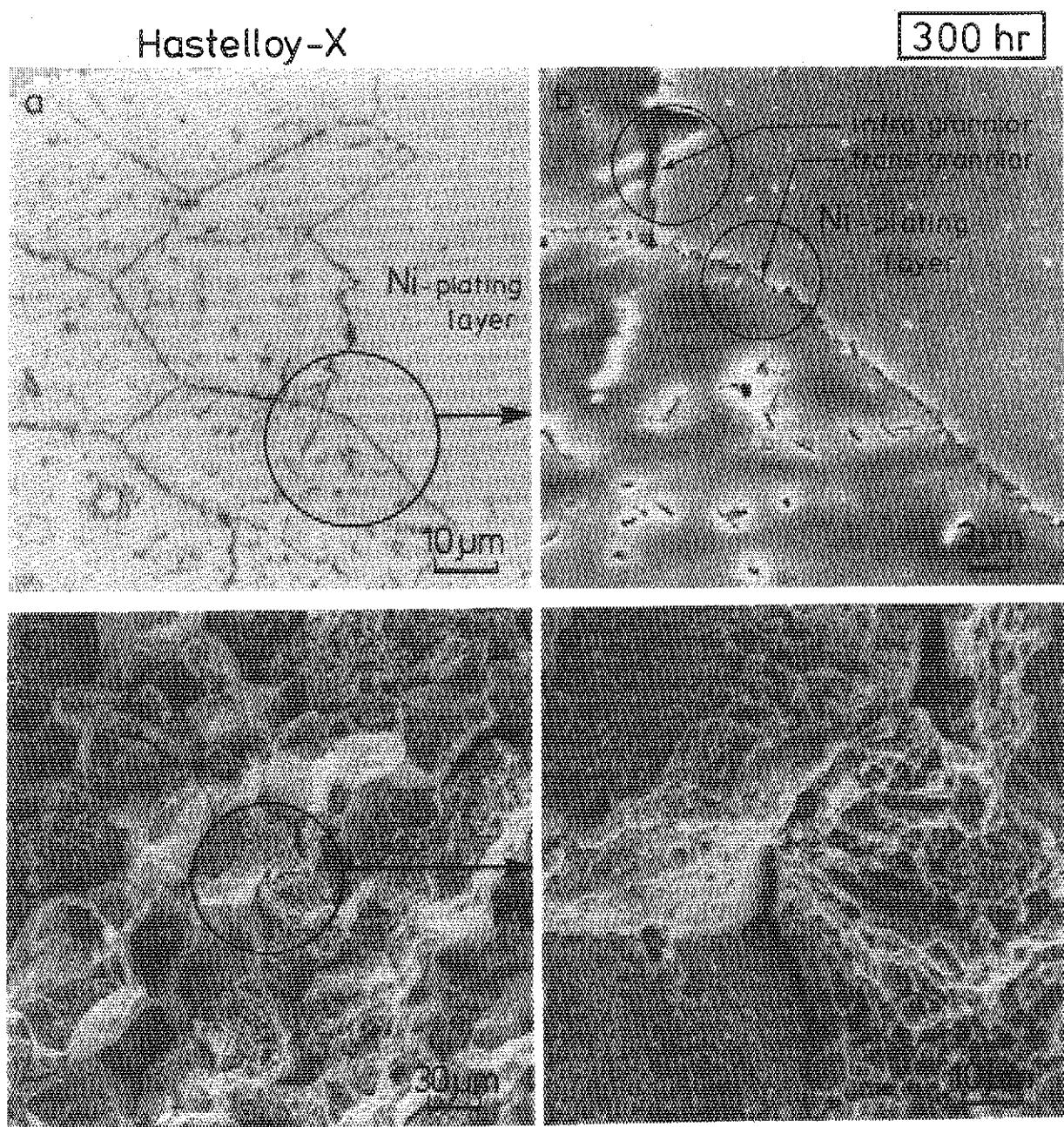
1 μ m

Fig. 18 ハステロイ-Xの時効後の透過電顕組織



as solution treated

Fig. 19 室温引張破断後のハステロイ-Xの走査電顕像（溶体化処理材）

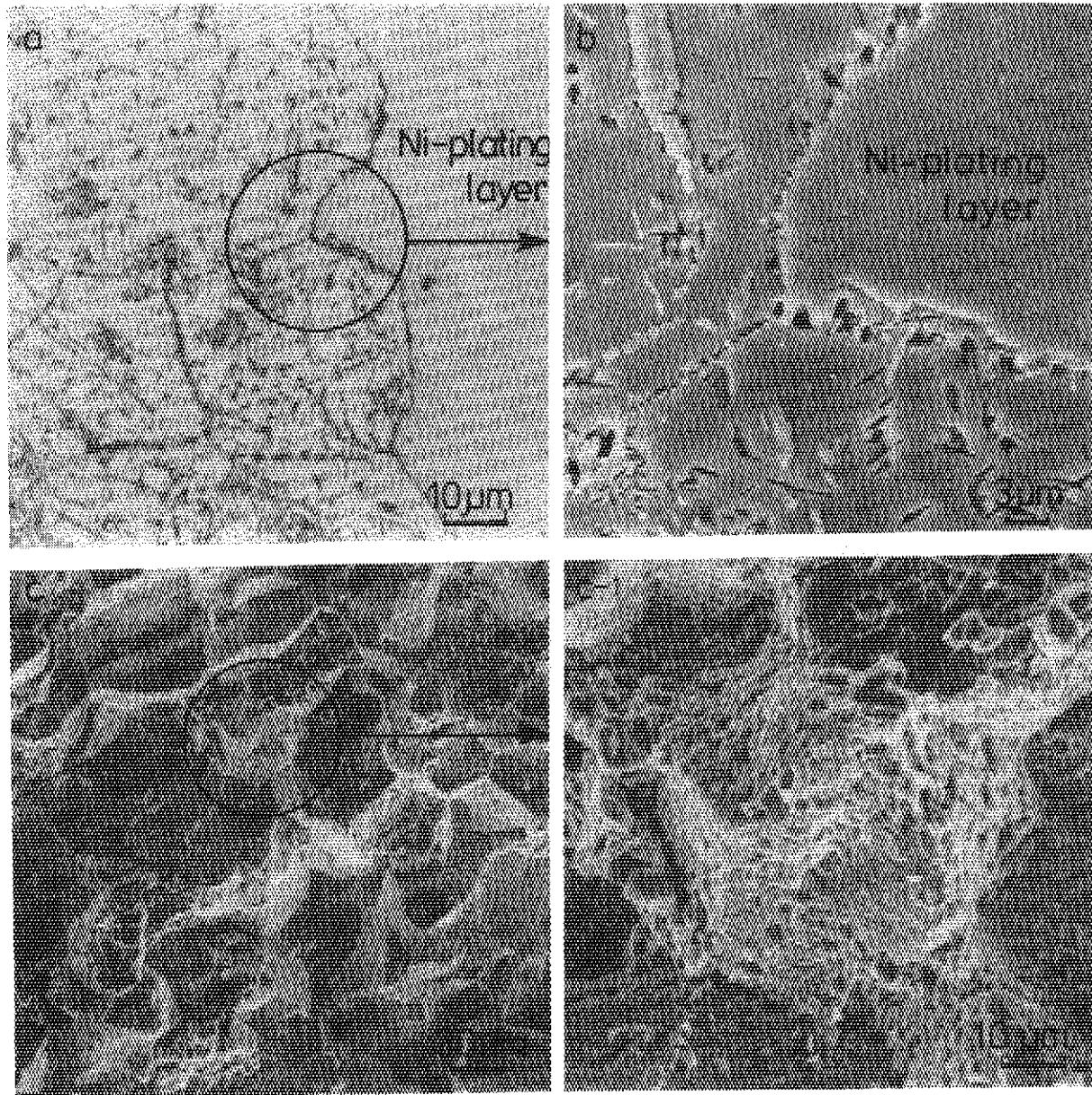


800°C, isothermally aged

Fig. 20 室温引張破断したハステロイーXの破面観察 (800°C, 恒温時効)

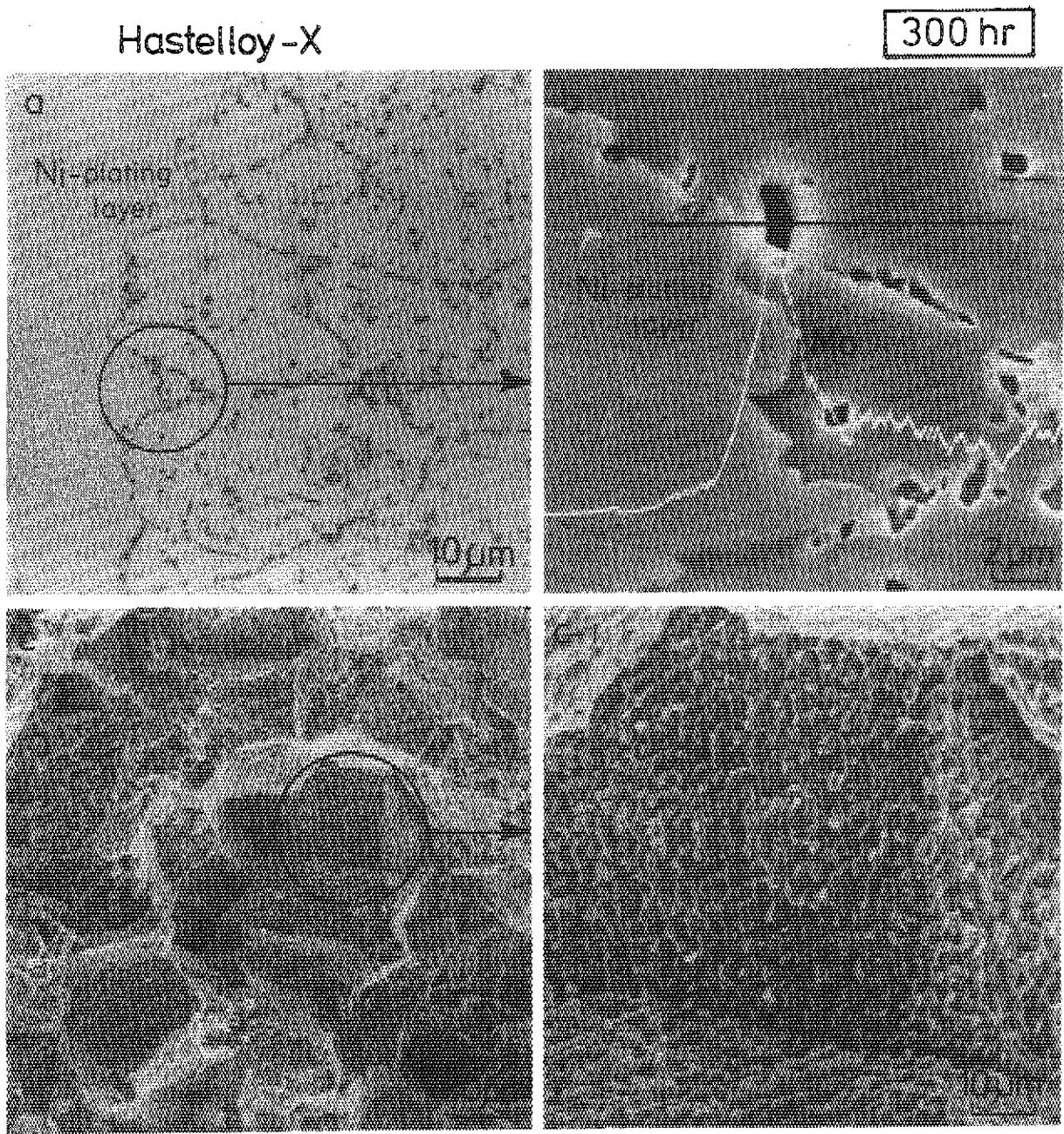
Hastelloy-X

300 hr



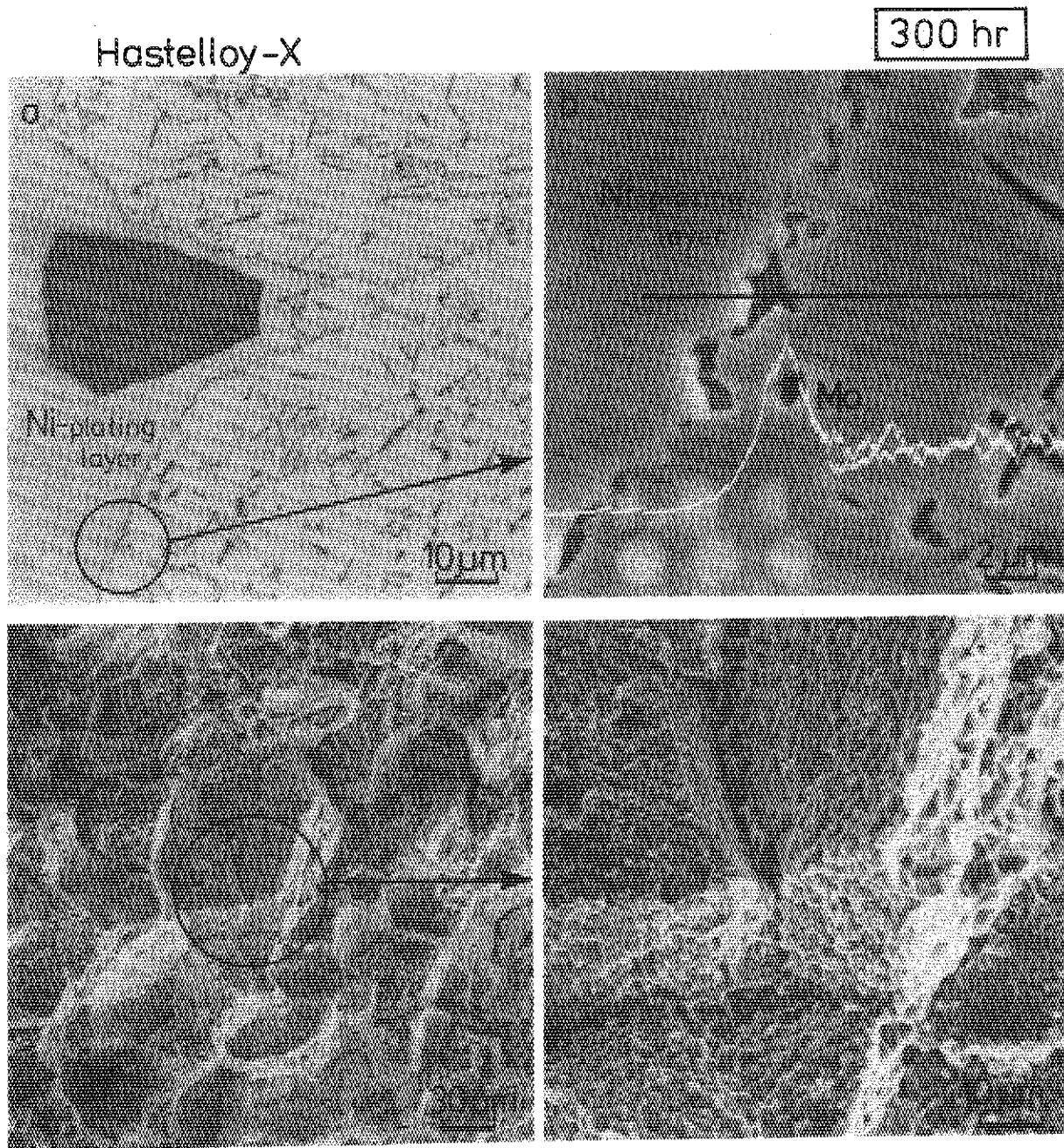
800°C, cyclically aged

Fig. 21 室温引張破断したハステロイ-Xの破面観察 (800°C, 热サイクル時効)



900°C, isothermally aged

Fig. 22 室温引張破断したハステロイーXの破面観察 (900°C, 恒温時効)



900 °C, cyclically aged

Fig.23 室温引張破断したハステロイーXの破面観察 (900 °C, 热サイクル時効)

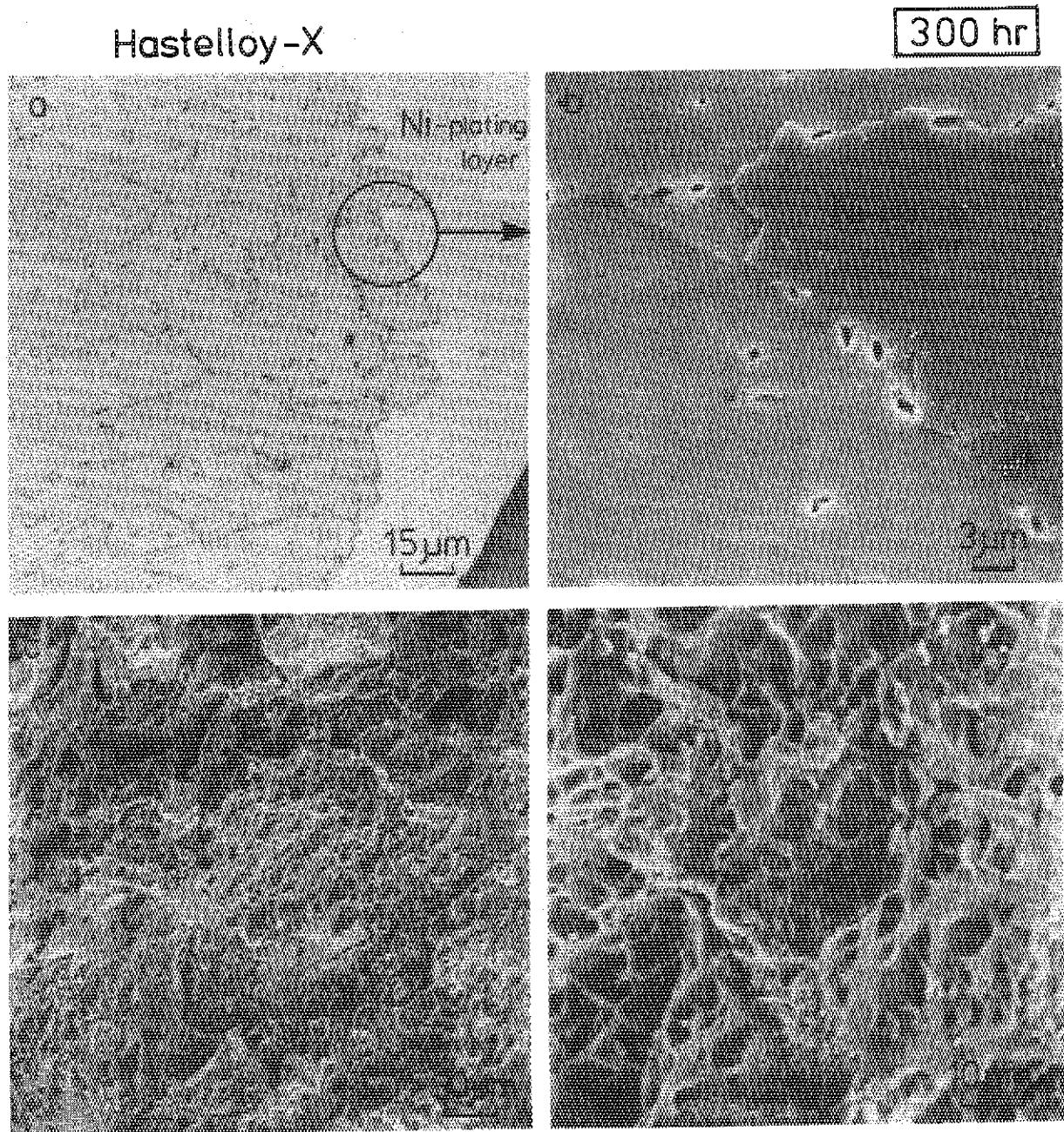
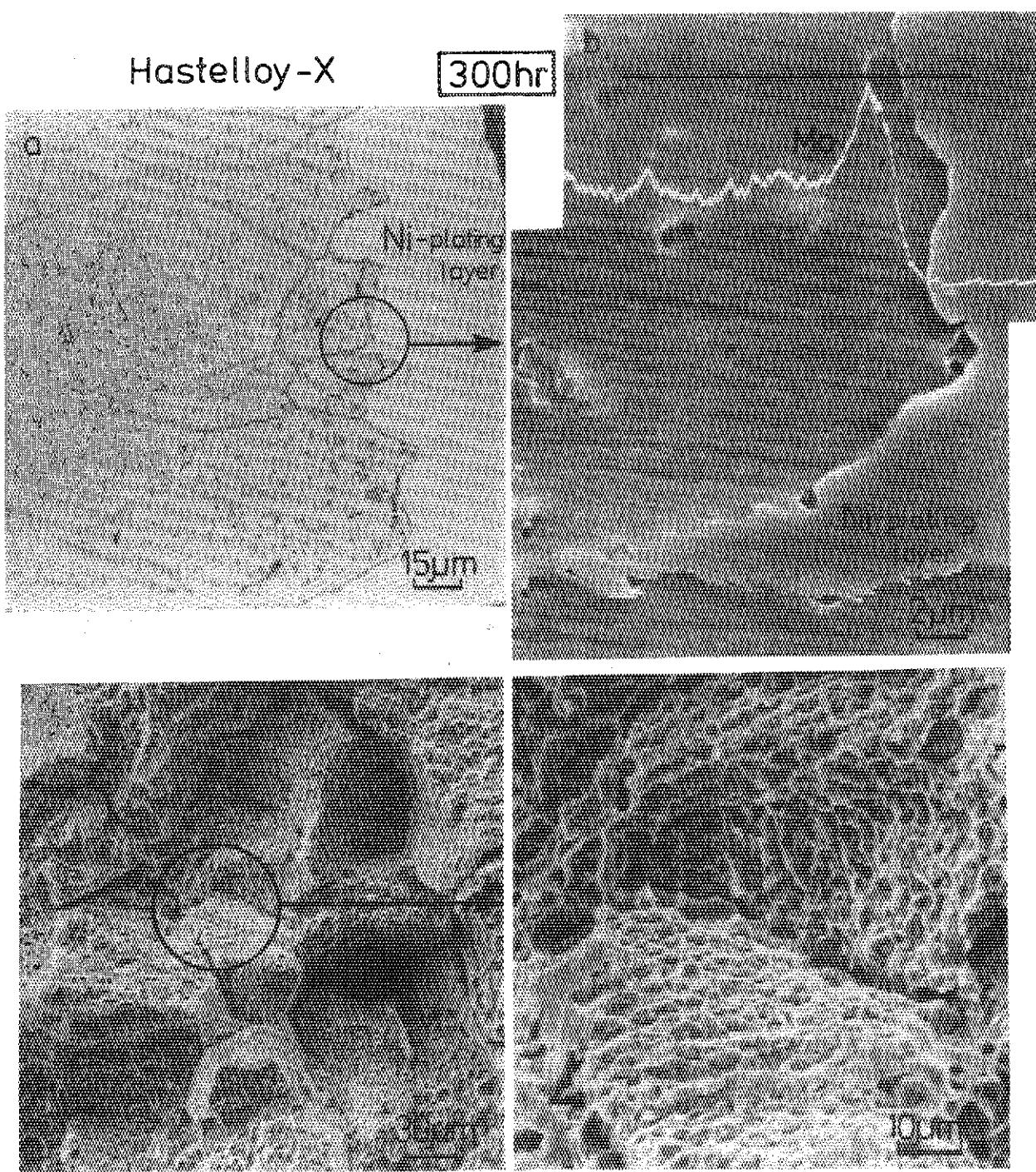


Fig. 24 室温引張破断したハステロイ-Xの破面観察（1000°C, 恒温時効）



1000°C, cyclically aged

Fig.25 室温引張破断したハステロイーXの破面観察 (1000°C, 热サイクル時効)

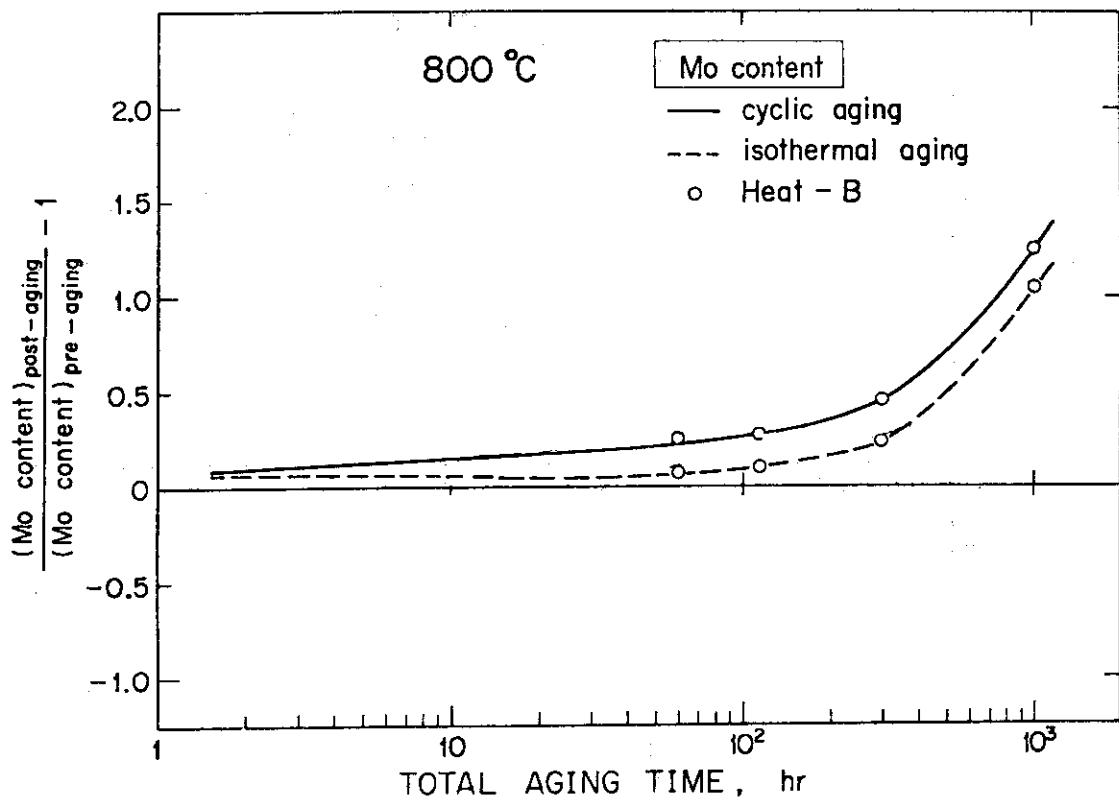


Fig. 26 热サイクル時効後の引張破断面における Mo量と時効時間との関係

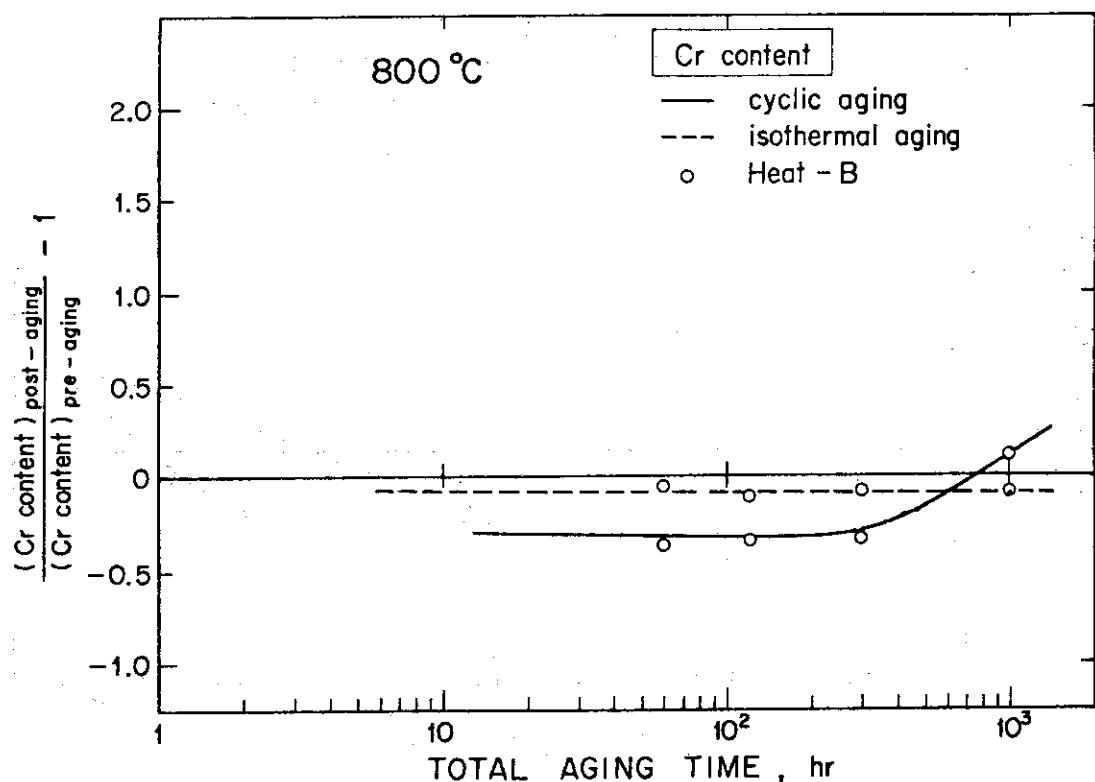


Fig. 27 热サイクル時効後の引張破断面における Cr 量と時効時間との関係

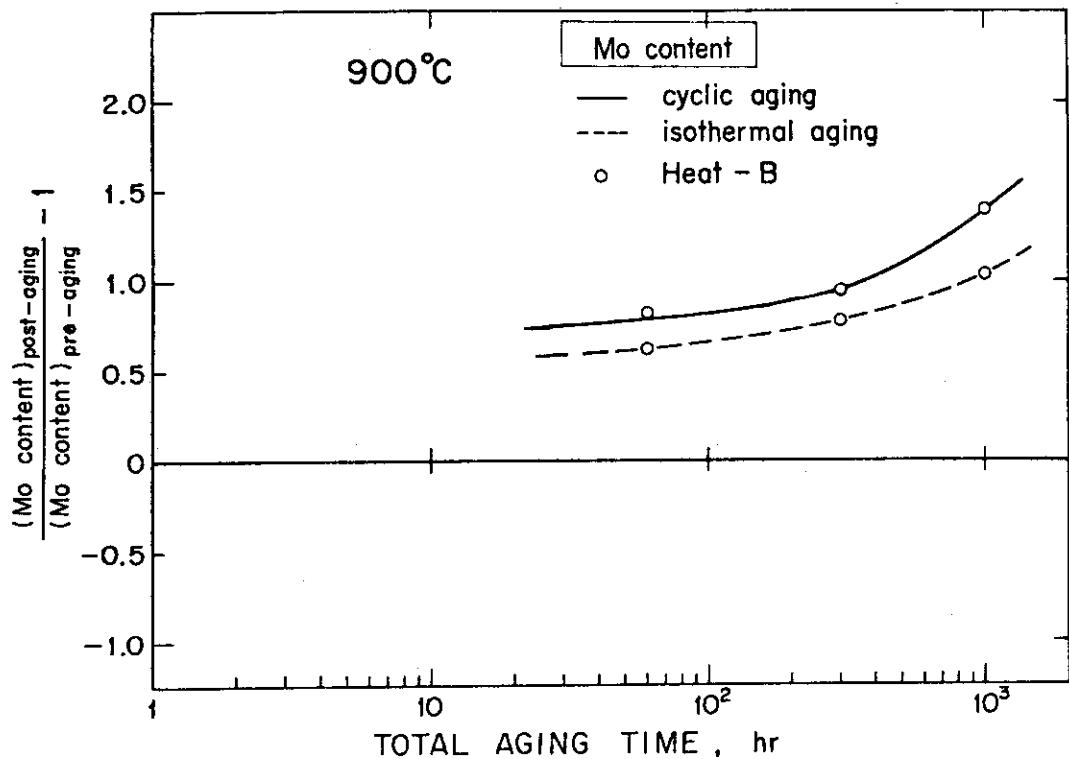


Fig. 28 热サイクル時効後の引張破断面における Mo 量と時効時間との関係

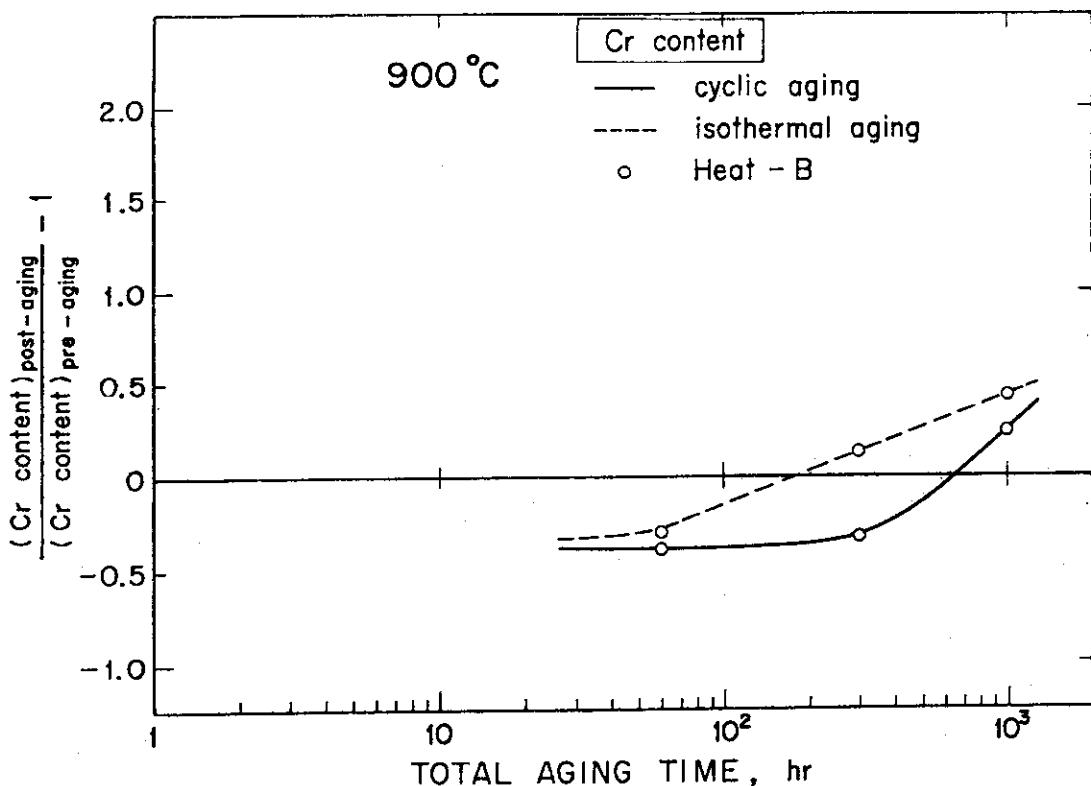


Fig. 29 热サイクル時効後の引張破断面における Cr 量と時効時間との関係

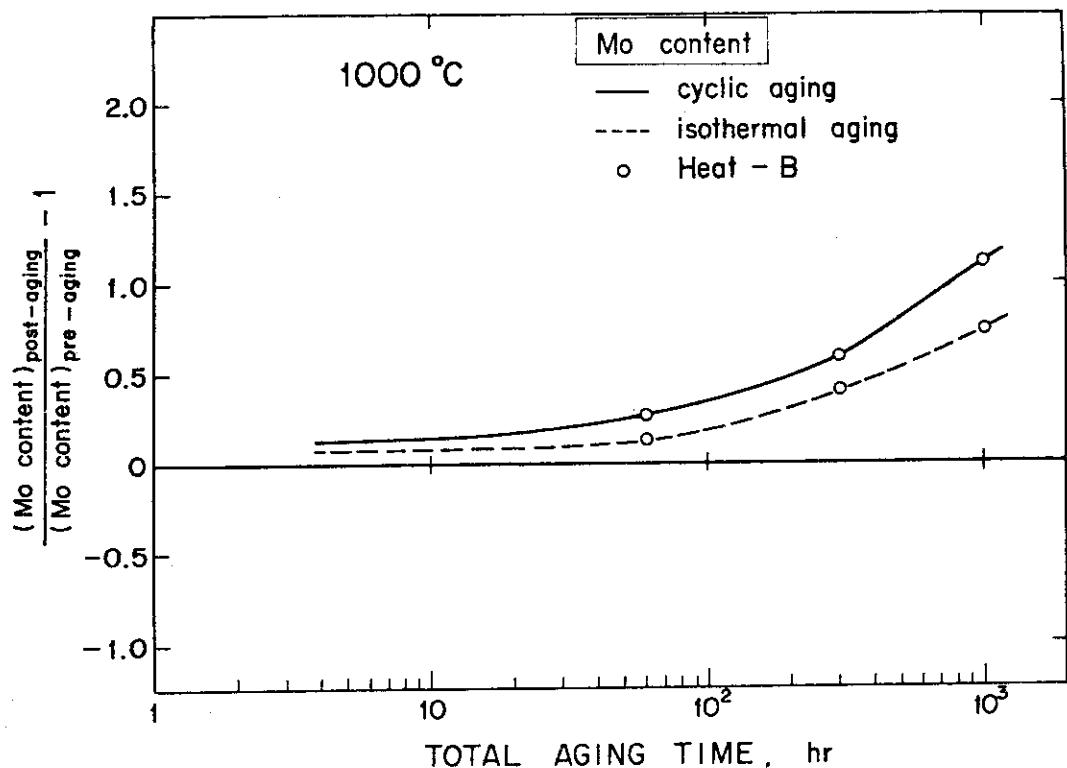


Fig. 30 热サイクル時効後の引張破断面における Mo 量と時効時間との関係

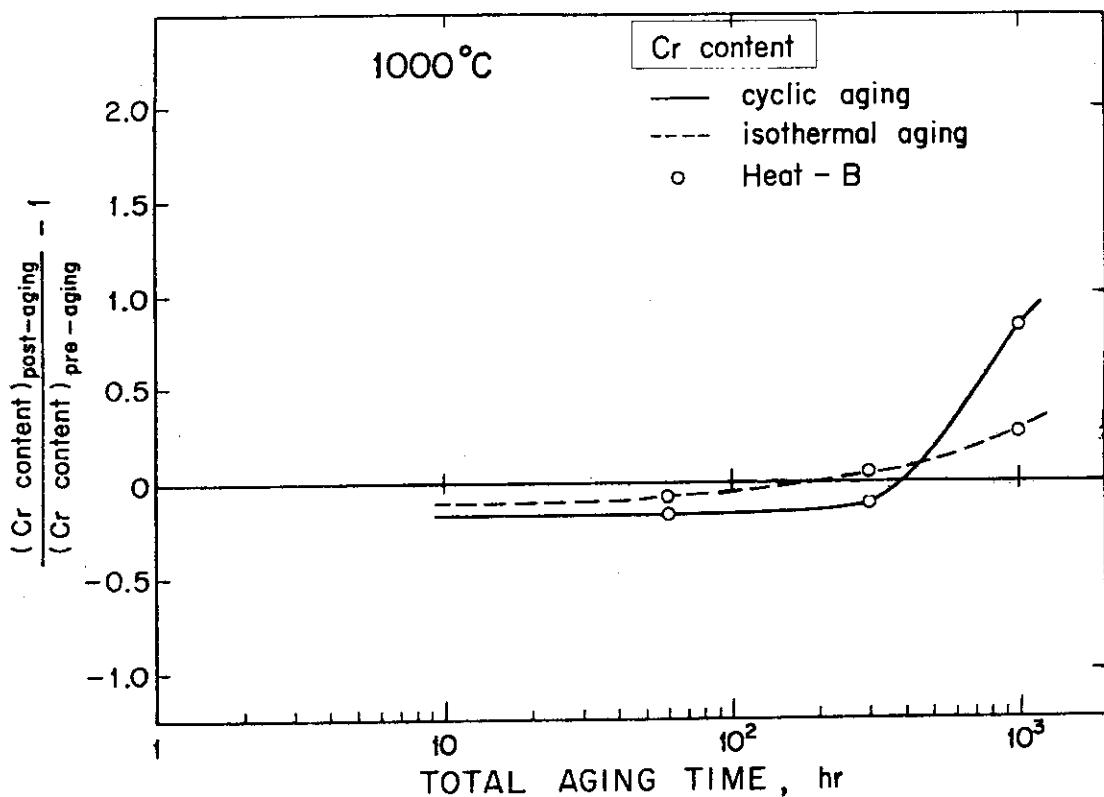


Fig. 31 热サイクル時効後の引張破断面における Cr 量と時効時間との関係