

JAERI-M

9949

ハステロイ-Sのヘリウム中における
酸化とクリープ

1982年2月

小川 豊・新藤 雅美・近藤 達男

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。

入手の問合わせは、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）で複写による実費頒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 日立高速印刷株式会社

ハステロイ S のヘリウム中における酸化とクリープ

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

小川 豊・新藤 雅美・近藤 達男

(1982年1月20受理)

高温の組織安定性と耐酸化性に優れている他、熱膨張率の低いハステロイ S は、ジェットエンジンやガスタービン用の部材としてアメリカのキャボット社で開発され、その顕著な耐熱サイクル特性が認められている。このようなハステロイ S が高温ガス炉の構造用材料として適合するか否かを検討する目的で、ヘリウム中の耐食性とクリープ挙動を調べ、その結果を特性のよくわかっているハステロイ XR のデータと比較した。1000°C における1000 hr までの腐食試験および900°C で1700 hr までのクリープ試験によって得られた結果は以下の通りである。

- ① 合金 S のヘリウム中酸化は全腐食量において合金 XR よりも少なかった。これは、VHTR の低酸化ポテンシャルヘリウム中では、Cr 量が比較的少なく、Mn/Cr 比が大きいほど耐酸化性がよいという既得の知見に一致している。
- ② 合金 S では、結晶粒界の局部侵食が認められ、これは含有されている Al の酸化に起因することが判明した。
- ③ 合金 S のクリープ強度は XR のそれよりも低く、破断寿命も XR より短い。
- ④ 受入れた状態の合金 S のクリープ曲線は単調増加型であったが、熱処理を施して結晶粒径を大きくしたものの曲線は逆 S 字型となった。
- ⑤ 粒径の大きなものの破断寿命は長い、しかしクリープの初期には大きな変形速度を示した。

これらの結果から、ハステロイ S は高温ガス炉の構造用材料として、全面的な耐食性については優れているが、局部侵食とクリープ強さの面では問題があるため、そのままでは候補材料として特に起用する程のものではないと判断した。

Oxidation and Creep Tests of Hastelloy-S in VHTR
Helium Environment

Yutaka OGAWA, Masami SHINDO and Tatsuo KONDO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 20, 1982)

Hastelloy-S, developed by Cabot corporation for applications involving severe cyclic heating conditions, was tested for its potential applicability to VHTR as one of the structural alloys. The alloy is said to have excellent microstructural stability, low thermal expansion and outstanding oxidation resistance in conventional service conditions. Corrosion and creep tests of a commercial heat of alloy-S were carried out in simulated VHTR helium environment. The results were compared with those of Hastelloy-XR which has been developed and tested for several years at JAERI as one of the candidate materials for VHTR structural components. Corrosion tests were made at 1000 °C for up to 1000 hr in simulated VHTR helium containing nominal impurity concentration, i.e; 200 H₂, 1 H₂O, 100 CO, 2 CO₂ and 5 CH₄ (μatm). Creep tests were made at 900 °C in the same environment. Special care was given by controlling the impurity levels in the helium gas and by giving sufficient rate of gas supply to the specimens.

The results obtained are as follows;

(1) The oxidation resistance in terms of the total amount of oxidation occurred was better in alloy-S than alloy-XR. The results were consistent with the authors' previously obtained finding that the oxidation resistance was increased by lowering the Cr content and by increasing the relative ratio of Mn to Cr in Ni-base alloys in the low oxidizing environment such as VHTR helium. (2) Localized oxidation was observed in alloy-S at grain boundaries due to internal oxidation of Al contained in the alloy. (3) Creep strength of alloy-S was lower than that of alloy-XR.

(4) Comparison of the creep properties was made between the as-received material and the material with coarse grain structure formed by heat-treatment. Creep curve of as-received material was a type of monotonic increasing, while that of the heat-treated material with coarse grain followed an inverse signoidal trend. The coarse grained material showed somewhat improved rupture time, while undesirable deformation characteristics was seen as compared to the original as-received material. (5) From the results obtained so far, alloy-S was not judged to have sufficient potentiality to replace alloy-XR, although it exhibited excellent basic compatibility with VHTR helium environment.

Keywords; Hastelloy-S, Hastelloy-XR, VHTR Helium Environment, Creep Test, Rupture Life, Creep Curve, Grain Size, Corrosion Test, Oxidation Resistance, Localized Oxidation, Comparative Evaluations

目 次

1. はじめに	1
2. ヘリウム中の酸化挙動	1
2.1 実験方法	2
(1) 供試材	2
(2) 試験片の調整	2
(3) 試験条件	2
2.2 実験結果	2
2.2.1 酸化速度	2
(1) 重量変化	2
(2) クロムの消費速度	2
2.2.2 局部侵食	3
2.2.3 酸化被膜の組成	3
2.3 考 察	3
2.4 結 言	4
3. ヘリウム中のクリープ挙動	5
3.1 実験方法	5
(1) 供試材	5
(2) 試験条件	5
3.2 実験結果と考察	6
3.2.1 クリープ挙動	6
3.2.2 クリープ挙動におよぼす結晶粒度の影響	7
(1) 破断寿命	7
(2) 二次クリープ速度	7
(3) クリープ曲線	7
(4) クリープ曲線の交叉点	7
(5) 金属組織	8
(6) 考 察	8
3.3 結 言	8
4. 総 括	9
謝 辞	9
参考文献	10

Contents

1.	Introduction	1
2.	Oxidation behavior in VHTR helium	1
2.1	Experimental methods	2
(1)	Materials	2
(2)	Preparation of specimen	2
(3)	Test condition	2
2.2	Results	2
2.2.1	Oxidation kinetics	2
(1)	Weight change	2
(2)	Rate of Cr-consumption	2
2.2.2	Intergranular attack	3
2.2.3	Composition of oxide film	3
2.3	Discussion	3
2.4	Conclusion	4
3.	Creep behavior in VHTR helium	5
3.1	Experimental methods	5
(1)	Material	5
(2)	Test conditions	5
3.2	Results and discussion	6
3.2.1	Creep behavior	6
3.2.2	Effect of grain size on the creep behavior	7
(1)	Time to rupture	7
(2)	Secondary creep rate	7
(3)	Creep curve	7
(4)	Cross point of two creep curves	7
(5)	Microstructure	8
(6)	Discussion	8
3.3	Conclusion	8
4.	Summary	9
	Acknowledgement	9
	References	10

1. はじめに

ハステロイ-Sは厳しい熱サイクル条件下で使用される材料として、アメリカのキャボット社により開発されたもので、組織の安定性と耐酸化性に優れている他、低い熱膨張率を特徴とするNi基の鍛造合金である。その主な成分は、Cr; 15, Mo; 15, Fe; 1, C; 0.01(wt%), Ni; 残とな⁽¹⁾っており、この他にLaが約200 ppm, Bが100 ppm程度含有されている。

この合金はCrやCの含有量が少ないこともあって、炭化物、金属間化合物の析出が少ない。このために高温の長時間時効や熱サイクル条件下にいて、延性低下などの特性の劣化が起こり難い。また一般のオーステナイト系耐熱合金に比較して熱膨張率が小さく、ハステロイ-Xの93% (室温から1000°Cまでの平均値)程度である。この点は高温構造設計で問題となる疲労やクリープが二次応力の発生と関連していることから注目すべきである。

この合金の優れた耐酸化性は、一般の耐熱合金に比較してCrの少ない分をLa添加で補っているためといわれている。このLa添加は大気中では有効とされているが、高温ガス炉用ヘリウムのような低酸化ポテンシャルの雰囲気においても有効であるか否かは確認する必要がある。一方クリープなどの高温強度の観点からは、この合金のMoとBが強化成分として寄与していると考えられるが、C, Crを制限していることから高温強度を重視して開発されたものではないと判断される。

筆者らは、上述の特徴を有するハステロイ-Sを高温ガス炉に適用した場合の有効性をしらべ、①この合金がそのまま使用可能か、②ある程度の改良を施せば有用なものになるか、などを検討した。実験の項目としては、ヘリウム中の酸化試験とクリープ試験を行ない、得られた結果の評価は、これまで研究を続けてきたハステロイ-XR合金の蓄積データと比較しつつ行なった。

本報告は、前半を耐食性の評価、後半をクリープ特性の評価として二つに分けた。なお酸化試験は1000°Cで1000 hrまで、クリープ試験は900°Cで1700 hrまで実施した。

2. ヘリウム中の酸化挙動

ヘリウム中の酸化性支配因子は大気など酸化ポテンシャルの高い環境と異なる点が多いことは既に多くの研究が示している。⁽²⁾

本報では、ハステロイSの高温ガス炉一次系冷却材近似ヘリウム中の酸化挙動をハステロイX系合金と比較した結果を述べる。ここで比較に用いたハステロイXRは全面酸化および局部侵食の両面でヘリウム冷却炉用に改良を加えたものである。ハステロイSはCr含有量がハステロイXに比べて約6%少ない。既にCr含有量とヘリウム中耐食性との関係は大気中の場合と逆転するという筆者らの研究グループの既報の結果から見てこれら両者の比較は注目される点である。またハステロイSには⁽³⁾LaやAlなど耐食性上注目すべき元素が添加されているのでこの点についても注目する。

1. はじめに

ハステロイ S は厳しい熱サイクル条件下で使用される材料として、アメリカのキャボット社により開発されたもので、組織の安定性と耐酸化性に優れている他、低い熱膨張率を特徴とする Ni 基の鍛造合金である。その主な成分は、Cr ; 15, Mo ; 15, Fe ; 1, C ; 0.01(wt%), Ni ; 残とな⁽¹⁾っており、この他に La が約 200 ppm, B が 100 ppm 程度含有されている。

この合金は Cr や C の含有量が少ないこともあって、炭化物、金属間化合物の析出が少ない。このために高温の長時間時効や熱サイクル条件下に於いて、延性低下などの特性の劣化が起こり難い。また一般のオーステナイト系耐熱合金に比較して熱膨張率が小さく、ハステロイ X の 93% (室温から 1000°C までの平均値) 程度である。この点は高温構造設計で問題となる疲労やクリープが二次応力の発生と関連していることから注目すべきである。

この合金の優れた耐酸化性は、一般の耐熱合金に比較して Cr の少ない分を La 添加で補っているためといわれている。この La 添加は大気中では有効とされているが、高温ガス炉用ヘリウムのような低酸化ポテンシャルの雰囲気においても有効であるか否かは確認する必要がある。一方クリープなどの高温強度の観点からは、この合金の Mo と B が強化成分として寄与していると考えられるが、C, Cr を制限していることから高温強度を重視して開発されたものではないと判断される。

筆者らは、上述の特徴を有するハステロイ S を高温ガス炉に適用した場合の有効性をしらべ、①この合金がそのまま使用可能か、②ある程度の改良を施せば有用なものになるか、などを検討した。実験の項目としては、ヘリウム中の酸化試験とクリープ試験を行ない、得られた結果の評価は、これまで研究を続けてきたハステロイ XR 合金の蓄積データと比較しつつ行なった。

本報告は、前半を耐食性の評価、後半をクリープ特性の評価として二つに分けた。なお酸化試験は 1000°C で 1000 hr まで、クリープ試験は 900°C で 1700 hr まで実施した。

2. ヘリウム中の酸化挙動

ヘリウム中の酸化性支配因子は大気など酸化ポテンシャルの高い環境と異なる点が多いことは既に多くの研究が示している。⁽²⁾

本報では、ハステロイ S の高温ガス炉一次系冷却材近似ヘリウム中の酸化挙動をハステロイ X 系合金と比較した結果を述べる。ここで比較に用いたハステロイ XR は全面酸化および局部侵食の両面でヘリウム冷却炉用に改良を加えたものである。ハステロイ S は Cr 含有量がハステロイ X に比べて約 6% 少ない。既に Cr 含有量とヘリウム中耐食性との関係は大気中の場合と逆転すると言う筆者らの研究グループの既報の結果から見てこれら両者の比較は注目される点である。またハステロイ S には⁽³⁾ La や Al など耐食性上注目すべき元素が添加されているのでこの点についても注目する。

2.1 実験方法

(1) 供試材

試験に供した合金の化学組成を Table 1 に示す。比較材には市販の Hastelloy X (以後 Heat-B と呼ぶ) と Mn を高め Al, Co を極力下げてヘリウム中の耐食性を改善した Hastelloy XR (以後 Heat-O) などのここで使用するヘリウム中の酸化特性のよくわかっている合金を用いた。Hastelloy S は La を添加することによって大気中の耐食性を高め、本来、より多量に必要とされている Cr を約 15% に減じている。また Al が 0.2% 程度含まれているが、これは Hastelloy X 等の検討結果では、とくにヘリウム中で内部酸化の要因となることが指摘されている⁽²⁾。

試験片はいずれも圧延板から採取し、固溶化処理状態で用いた。

(2) 試験片の調製

試験片寸法はいずれも板状で $5 \times 10 \times 2$ mm の寸法とした。表面を 1200 番エメリー湿式研磨後、特級アセトン中で超音波洗浄および真空乾燥を行い、秤量後直ちに酸化試験を行った。

(3) 試験条件

試験温度は 1000°C で時間は最長 1000 hr とし、酸化の進行速度の追跡は、試験時間の異なる各々独立の試験片の評価によって行った。雰囲気中のヘリウムは精製と不純物添加の機能をもつ腐食試験専用の容量 20 l/min のループ系から連続的に供給した。Table 2 にヘリウム中の不純物濃度の分析結果を示す。なお酸化ポテンシャルに強い影響を持つ分子状酸素 (O_2) は混合ガスの調整上含有量を極低に保つべく維持したが、検知システムとしては H I D 型ガスクロマトグラフの検出限界の $0.4 \mu\text{atm}$ 未満の条件をモニタリング方法とした。ヘリウム流量はダウンストリーム効果が存在しないことを条件とし試験片の表面積 1 cm^2 あたり 100 cc/min 以上を保つようにした。

2.2 実験結果

2.2.1 酸化速度

(1) 重量変化

Fig. 1 は三つの合金の酸化による重量増加量と時間の関係を示した図である。この図の縦軸は単位面積あたりの重量増加量の自乗をとってあり、その直線性からいづれの合金も酸化反応は放物線速度則すなわち

$$W^2 = k_p t + C \quad \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

に従うことがわかる。ここで、 W は単位面積あたりの重量増加量 (mg/cm^2)、 k_p は速度定数 ($\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{hr}$)、 t は時間 (hr)、 C は常数 (mg^2/cm^4) である。三つの合金を比較してみると表面反応総量の観点からは Cr 含有量の少ない Hastelloy S の酸化速度が一番低い。

(2) クロムの消費速度

一般に高温長時間試験では表面に生じた酸化膜のはく離や蒸発が結果に影響を持つようになる。従ってその場合は重量増加量による酸化速度の評価は定量性が低下し、長期挙動予測上意義を失うものと思われる。そこで別の耐酸化性評価法として筆者らが見出し応用している方法⁽⁵⁾、すなわち Cr の酸化物形成にともなって起こる酸化膜直下の Cr 欠乏層深さの測定を行った。Cr 欠乏層の深さは

EPMA (X線マイクロアナライザー) を用い、被膜と合金の界面から合金側に Cr の濃度分布を測定したとき、Cr 濃度が元の値 (酸化によって影響を受けていない母材の値) にもどる点までの距離とした。このようにして求めた三つの合金の Cr 欠乏層深さを比較した。

Fig.2 は三つの合金の Cr 欠乏層深さと時間の関係を示した図である。縦軸の Cr 欠乏層深さの自乗に対して、再び直線関係が認められることから Cr 欠乏層深さの進行が放物線速度則にしたがっていることがわかる。この図から Cr の消費速度も Fig.1 の重量変化の結果変化と同様に Hastelloy S が最も低い。

以上の結果を総合すると、比較した三つの合金の中で総酸化量の観点からは Hastelloy S が最も耐酸化性の良い合金であると判断される。

2.2.2 局部侵食

構造材料としての性能評価には全体の酸化の平均値のほかにも局部侵食も重要な意味を持つ。構造材料が強度メンバーであることからすれば、局部侵食の重要性がより高いと言うこともできる。

そこで光学顕微鏡によって試料の断面の状況を観察し、被膜直下の合金素地の局部侵食の程度を調べた。Fig.3 は三つの合金の各時間における局部侵食の状況である。Hastelloy S と Hastelloy X は粒界酸化物が見られる。一方、この種の侵食を防ぐために Al を極力少なくした Hastelloy XR には同一の条件下で侵食は見いだされない。上記両合金の粒界侵食の深さは時間とともに深くなっている。

Fig.4 は Hastelloy S の 1000 hr 酸化後に形成された粒界酸化物を EPMA で分析したものである。この結果から Hastelloy X で見いだされたと同様に Al の酸化物であることがわかった。したがってこの合金も内部酸化の傾向を示すものと言える。

2.2.3 酸化被膜の組成

表面の酸化被膜の組成を知るために被膜垂直断面の EPMA による分析と被膜外表面からの X 線回折を行った。X 線回折には Cu K α 特性線を用いた。

Fig.5 は Hastelloy S の 500 hr, 1000 hr 酸化後の被膜断面を EPMA で線分析したものである。ヘリウム中で一般に造膜反応に関与する傾向の強い Cr と Mn のピークの位置を見ると 500 hr ではそれらのピークが一致して見いだされるが、1000 hr では Mn のピークは被膜の外側に Cr のピークは被膜の内側に検出された。

次に X 線回折の結果をのべる。Fig.6 は Hastelloy S の被膜の外表面から X 線回折を行った結果である。得られたピークからは MnCr₂O₄ のスピネル酸化物と Cr₂O₃ の 2 種が検出されている。

EPMA と X 線回折の結果から Hastelloy S の被膜は 500 hr ではほとんど MnCr₂O₄ の一層からなり、1000 hr では外層が MnCr₂O₄、内層が Cr₂O₃ の二層構造を示すことがわかった。この二層構造は、既に Hastelloy X 系合金の研究で筆者らが明らかにしているものと同様である。⁽⁵⁾

2.3 考 察

Hastelloy S の 1000 °C のヘリウム中における耐酸化性は、本実験の時間範囲では酸化反応総量に関する限りは Hastelloy X を改良してヘリウム中の耐酸化性を高めた Hastelloy XR より優れていた。既に述べたように高温ガス炉冷却材近似のヘリウムのような低酸化性雰囲気では、Mn や Cr など、

蒸気圧の高い元素の蒸発がおこる場合があるため重量測定の結果は定量性が欠ける場合がある。一方、Fig.2のCr欠乏層深さの測定結果でもハステロイSのCrの消費速度が低いことも確認されており、これらの両方を考慮してもハステロイSのヘリウム中の耐食性が優れていると結論できる。

そこでハステロイSの耐酸化性の要因について考察する。この合金の場合、ヘリウム中の耐酸化性に重要な役割を果たすと考えられる点は過去のハステロイXなどのヘリウム中の腐食挙動の知見に照らすと、いくつか考えられる。

一点はCr含有量が15%と低いことである。一般に大気中などの強酸化性雰囲気ではCr含有量の増加にともなって耐酸化性が良くなることが知られており、それを反映して汎用耐熱合金は20%以上のCrを含んでいる。これは Cr_2O_3 の形成と関係がある。一方、今回の実験雰囲気のような低酸化ポテンシャル雰囲気では必ずしも同様でないことがわかっている。磯部ら⁽³⁾がNi-Cr二元系合金の高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中で1000℃の酸化挙動を調べた結果では、Cr含有量5%から35%までCr含有量の増加にともなって重量増加量から求めた酸化速度は指数関数的に増加した。これは形成される Cr_2O_3 の形態や素地との密着性がCr含有量に支配されると推論されている。その考えの正否は別として、少なくとも本試験における結果は現象としてCr含有量が少ないこと、それが耐酸化性を良くする要因を持っているものと思われる。

Cr含有量が少ないことに関連してさらに考えられることは、被膜が $MnCr_2O_4$ と Cr_2O_3 から構成されていることである。この二層構造からなる膜の形成が耐酸化性に寄与することは既に述べたが、Crを減じるとMnを若干含むハステロイSではMnを高めて耐酸化性を上げたハステロイXRの場合と同様に相対的に合金中のMn含有量を増加させることと同じ効果が生じたとも考えることができる。

次に問題となるのはLaの添加であるが、Laなどの希土類元素の添加による耐酸化性の向上に関する報告は多くあるものの、いずれも大気中などの強酸化性雰囲気中の結果である。ヘリウム中のような低酸化性雰囲気中での効果は不明でEPMAなどによる解析でも手がかりが得られず、今回の実験ではその役割は確認できなかった。一方、これとは別にLa添加の効果を確認するためのヘリウム中の試験をNi-Cr-W系合金について実施したが、きわ立った効果は認められていない。⁽⁷⁾

以上のことから現在考えられるハステロイSの耐酸化性の最大の根拠はCr含有量が少ないことに求められる。

2.4 結 言

1000℃の高温ガス炉冷却材近似のヘリウム中で1000hrまでの酸化試験の結果、Crが15%と少ないハステロイSは、ヘリウム中の耐酸化性を改善したハステロイXRより酸化反応総量の観点では、さらにすぐれた性能を示した。

その理由としては、① Cr含有量が少ないこと、② Cr含有量を減じたことによって相対的にMn含有量を増加させたこと、③ Laの添加効果を考慮した。解析結果の中に①②を裏づける事実を確認したが③のLaの効果は確認できなかった。なおハステロイSはAlを含むため市販ハステロイXと同様に結晶粒界の局部侵食が生じることがわかった。

3. ヘリウム中のクリープ挙動

VHTR 近似ヘリウム中における材料のクリープ挙動は、ヘリウムと材料の両立性が関与してくるので、高真空中や大気中におけるものとは異なることがある。ハステロイ- S と XR の両立性に関しては、既に第2章に示したように、S では結晶粒界侵食の傾向が認められるが耐酸化性が優れている。一方このような環境効果を除外した高温強度（例えば超高真空中）を想定した場合には、ハステロイ- S は Mo と B が多いためハステロイ- XR よりも有利と予想される反面、C と Cr が少ない点ではやや不利な面もある（Table 1, 3 参照、なおハステロイ- X, XR の B 含有量は 10 ppm 以下である）

このような観点から、ヘリウム中のクリープ試験においてハステロイ- S と XR の挙動の比較を試みた。

3.1 実験方法

(1) 供試材

供試材の化学組成を Table 3 に示す。Table 1 の素材とは溶解のロットが異なるので、分析値に若干の差がある。

Table 4 に素材のミルシートに記載されている機械的性質を示したものである。素材の形状は 0.5 インチ径の丸棒で、結晶粒度は ASTM, No 4.5 である。なおこの素材の結晶粒度を変えてクリープ強さの変化を知る目的で、1170°C で熱処理を施し結晶粒度を ASTM, No 2 としたものについても試験を行なった。この両者は、受入れ材と熱処理材として区別することにする。

(2) 試験条件

1) ヘリウムガス

ヘリウムガスの組成は腐食試験に用いたもの（Table 2 参照）と同じであるが、装置は別個のものである。クリープ試験中は、露点計で水分の連続モニターを行ない、必要時にはガスクロマトグラフで、 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 の分析をした。クリープ試験機のヘリウム槽入口と出口におけるガス組成の分析を実施したが、差異は認められなかった。これはクリープ試験機の製作にあたり真空業者の参加を求めて、ヘリウムガスの汚染や添加不純物が高温部の構成材料と反応して消耗されることのないように十分な対策を講じた結果である。

2) 試験片および試験機

Fig.7 に試験片の形状を示す。平行部が $6\phi \times 30$ G.L. のもので、機械加工による表面変質層を除去するために平行部に対して、#1200 までのエメリー紙研磨、ダイヤモンドペーストによる仕上げ研磨を施した。

使用したクリープ試験機は最大荷重 750 kg のレバー方式で、その概略を Fig.8 に示す。クリープ試験機本体、ヘリウム槽および真空排気装置より構成されている。試料の脱着時には He 槽を組み込んである電気炉部を上昇させて、試料を大気中に露出させる。試料のセットが完了したら、電気炉部を降下させてフランジ部をシールしてから、真空中に排気し所定の圧力に到達したら真空バ

ルブを閉じて He を導入する。He 導入後 10 hr 以上経過したら水分を監視しながら、電気炉を昇温し所定の温度に達してから約 12 hr 保持したのち、クリープ試験を開始する。ダイヤルゲージと DTF は、プルロッドと試験機支柱間の相対変位を測定するものである。変位の精密測定が必要な場合には、レーザーによるモアレ縞方式⁽⁸⁾を用いた。最上部のおもりは、ベローズの伸びに伴う荷重の低下を相殺するものである。

クリープ試験後のテストセクションを Fig. 9 に示す。ヘリウム槽はヘリウムガス中の添加不純物と反応しない透明石英管である。透明石英なので試験片の表面が観察できる。また石英管は一般に使用されている耐熱金属管に比較して熱伝導がよくないので、省エネルギー型といえる。上部にある冷却円筒は真空シール部の冷却と同時に、試料破断時のプルロッドの振動による石英管の損傷を防ぐ役目を果している。高温部のチャック、変位検出棒、アームショルダー等はヘリウム中の添加不純物と反応しない⁽⁸⁾で製作されている。ヘリウムガスは石英の導入管を通して試料に直接吹きつけられる。試料ゲージ間の変位を精度よく測定する場合はモアレ縞を利用する。すなわちゲージ間の変位は変位検出棒によって 2 枚の石英格子板の相対変位となり、このためレーザー光と格子板で発生したモアレ縞が移動して、パルスカウントされる。この精度は 10 μm である。

クリープ試験の応力は、6.0, 4.5, 3.8, 3.3 kg/mm^2 、温度は 900°C、最長の試験時間は 1,700 hr とした。

3.2 実験結果

3.2.1 クリープ挙動

ハステロイ-*S* のクリープ曲線をハステロイ-*XR* の曲線と対比して Fig. 10, 11, 12, 13 に示す。Fig. 10 は応力が 6.0 kg/mm^2 のクリープ曲線で、*S* の方が寿命がやや長い。

Fig. 11 は応力が 4.5 kg/mm^2 の曲線である。*XR* の方がクリープ強度が高く破断寿命も長いことがわかる。

Fig. 12 は、*S* の応力が 3.8 kg/mm^2 に対して *XR* の応力は 4.0 kg/mm^2 の曲線を示したものである。Fig. 11 の場合と同様 *XR* の方がクリープ特性が優れている。しかし曲線の形態は類似している。

Fig. 13 は低応力の長時間クリープ曲線である。ここで *S* の *AR* は受入れ材で結晶粒度が ASTM, No 4.5 のものであり、Fig. 10, 11, 12 に示したのはこの受入れ材のデータである。一方 *H.T* は熱処理によって結晶粒を大きくしたもので、この詳細は後述する。なおハステロイ-*XR* の結晶粒度は ASTM, No 4 である。

以上のデータから *S* のクリープ強度は *XR* よりも低い判断される。なお Mc Coy はハステロイ-*X* のクリープ試験を行なっているが、比較材の一つとして *S* のクリープデータを取得し両者間に差異は認められないとしている。⁽⁹⁾*

* 試験条件は 871°C で $\sigma = 3.5 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 、649°C で $\sigma = 21 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 、大気中と He 中、試験は継続中である。

3.2.2 クリープ挙動におよぼす結晶粒度の影響

前述したようにSのクリープ強度はXRに劣る。そこで $1170^{\circ}\text{C} \times 1\text{ hr}$ の熱処理によって結晶粒度を大きくしたもののクリープ強度を検討した。受入れ材は標準の溶体化処理 (1950°F , 1066°C) のもので結晶粒度は4.5, 熱処理材の結晶粒度は2 (ASTM, No) である。

Table 5 はクリープのデータを一括したものである。受入れ材と熱処理材で差異が認められる項目は、破断寿命, 1%クリープに達する時間, 2次クリープ領域などである。破断寿命は、結晶粒を大きくすると大幅に増加している。1%歪に至る時間は結晶粒を大きくすると減少している。2次クリープ領域は、受入れ材についてはクリープ歪で1~10%であるのに、結晶粒を大きくしたものではクリープ歪で10~30%の範囲にある。これらの点について以下に詳しく述べる。

(1) 破断寿命

Fig. 14 に応力と破断寿命の関係を示す。熱処理材の破断寿命が長く、結晶粒の粒大化による破断寿命の延長効果が明らかである。

(2) 二次クリープ速度

Fig. 15 に二次クリープ速度と応力の関係を示す。高応力側では熱処理材の速度が大であるが、低応力側では受入れ材の方が大きくなる。西川ら⁽¹⁰⁾が Ni - 20Cr 合金の 900°C クリープにおいてクリープ速度と結晶粒度の相関性を調べた研究でも同様の傾向を認めている。これらの結果は、高応力側では歪速度が高いので低い温度側での変形モードになり、低応力側では歪速度が低いので高温の変形モードになると考えれば説明がつく。ただし Table 5 に示したように受入れ材と熱処理材では、二次クリープの歪範囲が異なるので、両者を一義的に比較することには問題があるかもしれない。

(3) クリープ曲線

受入れ材のクリープ曲線は既に Fig. 10 ~ 13 に示した通りであるが、熱処理材のクリープ曲線はこれとは異なるので、以下に両方の曲線を比較して示す。

Fig. 16, 17 に応力 $6.0, 4.5\text{ kg/mm}^2$ のクリープ曲線を示す。熱処理材と受入れ材の曲線は交叉している。これから交叉点までは結晶粒の大きい方がクリープの歪が大きいことが明らかである。

Fig. 18, 19 には、応力 $3.8, 3.3\text{ kg/mm}^2$ のクリープ曲線を示すが、Fig. 16, 17 の場合と同じ傾向が認められる。受入れ材の曲線の勾配すなわち歪速度を求めると、これはクリープの進行にともない単調に増加している。一方熱処理材の歪速度は、クリープの進行につれて減少、一定、増加というふうに複雑に変化している。すなわち、受入れ材のクリープ曲線は単調増加型、熱処理材のそれは逆S字型とも言うべき形態をとっている。一方 Hastelloy XR の曲線は単調増加型といえよう。

(4) クリープ曲線の交叉点

Fig. 16 ~ 19 に示したように受入れ材と熱処理材のクリープ曲線は交叉する。そこでこの交叉点に関して検討を加えることにする。

Table 6 は、この交叉点のクリープ歪と時間およびこの時間と熱処理材の破断時間の比を求めた結果である。応力が 6 kg/mm^2 の場合を除くと、交叉点におけるクリープ歪は応力を低くするほど減少している。またこの交叉点に至る時間 (T_c) と熱処理材の破断時間の比は、応力の減少とともに小さくなっている。すなわちこの交叉点は、低応力長時間の試験になるほどクリープ変形の初期の方に移行している。

Fig. 20 は上述のことを図示したものである。この図から交叉点におけるクリープ歪と T_c/T_R がゼロになるときの応力を推定すると、 2.8 kg/mm^2 以下になる。この値よりも低い応力では、熱処理

材と受入れ材の曲線は交叉しない、また熱処理材の破断寿命は受入れ材のそれよりも長い。すなわち熱処理材のクリープ曲線は、この応力以下では全クリープ領域において受入れ材の曲線よりも低い歪の側にあると予想される。このように応力が非常に低い場合には、粗粒材は破断寿命とクリープ強度の両面で受入れ材よりも優れていると推定される。

(5) 金属組織

クリープ破断後に光学顕微鏡によって金属組織の観察を行なった。

Fig. 21 は受入れ材の組織であるが、(1), (3)に示すように破断クラック部では微細な再結晶粒が認められる。(2)では、表面近傍で局部侵食が認められるが、これはハステロイ- XRにはなかったことで、Sの中に不純物として含有されている Al (0.2%) の粒界における酸化に起因するものであろう。(Fig. 3, 4 参照)。なおこの表面近傍には微細な再結晶粒が観察されるが、これは、ここにおける組成変化 (Cr 欠乏など, Fig. 3 参照) とクリープによる歪の両者によるものと考えられる。

Fig. 22 には熱処理材の組織を示す。くさび型のクラックがみられ、また結晶粒は Fig. 21 受入れ材よりも大きい。

(6) 考 察

金属材料の高温強度に関しては、E.C.T⁽¹¹⁾ (equicohesive temperature) よりも低温側では細粒ほど、また高温側では粗粒ほど強度が高いといわれている。ハステロイ-S の E.C.T⁽¹²⁾ については未検討であるが、ハステロイ-X の高温強度と結晶粒の相関性をしらべた藤岡等の研究から推定すると、約 900 °C 以下とみなせる。本実験の結果は、このことを裏付けるものといえる。

既に Fig. 14 に示したように、結晶粒の大きい方が破断寿命は長い。この点では結晶粒の粗大化による改良効果が明らかである。しかし、もし高温構造物の設計にあたって許容クリープ歪を限定した場合には、Fig. 16 ~ 19 に示したような応力の範囲では、結晶粒を大きくするのは改良ではなくて改悪になってしまう。例えば、Fig. 18 において許容クリープ歪を 10% とすれば、受入れ材ではその許容歪に達するのに約 350 hr かかるのに対して、熱処理材は約 150 hr で許容歪に至ってしまう。一方 Fig. 20 から推定されるように、応力が約 2.8 kg/mm² 以下の場合には、結晶粒の粗大化がクリープ歪の面でも改良効果であるといえる。

結晶粒度とクリープ特性の相関性を検討する場合には、熱処理によって炭化物等の析出物の形状や分布状態に差異がおこり、また溶体化の温度では未固溶の炭化物が残存したりして、これらがクリープ特性に影響することは避けられないので、結晶粒度の影響のみを論じることは不可能である。しかし、ハステロイ-S では炭化物等の析出が他の耐熱合金よりは少ないので、これらの析出物の寄与は少ないと考えられる。

3.3 結 言

ハステロイ-S について、900 °C で最長 1,700 hr までのヘリウム中のクリープ試験を行なった。得られた結果は以下の通りである。

- ① 本実験の範囲では、ハステロイ-S のクリープ特性は、ハステロイ- XR に劣る。
- ② 破断部では、微細な再結晶粒が認められ、また試料の表面では局部侵食がおこっている。
- ③ 受入れ材を熱処理して、結晶粒度を大きくすると、破断寿命は延長する。しかし粗粒材では初期のクリープ速度が受入れ材よりも大きいので、クリープの初期から中期にかけては粗粒材の方がク

リープ変形量が大きくなる。

④ 結晶粒度の相異は、クリープ曲線の形状を変える。粒径の小さい方（受入れ材）のクリープ曲線はほぼ単調増加型であるのに対して、粒径の大きい方（熱処理材）の曲線は逆S字型となった。

4. 総 括

ハステロイSは1000℃のヘリウム中の酸化反応総量において、ハステロイXの耐酸化性を改善した合金のハステロイXRよりも低い値を示した。

1000 hr 試験時のCr欠乏層の深さで比較すると、およそSが70 μ 、XRが100 μ 、Xが140 μ であった。このことはCrの消耗を合金の腐食劣化の程度を目安とするならば、Sが最も高い耐食性を持つものと言うことができる。

一方、耐食性のもう一つの因子である局部侵食ではSに問題があり、粒界侵食は構造材料としてヘリウム中で用いるときに健全性を著るしく害すると考えられるので、ハステロイSはこのままでは受け入れられない。ハステロイXRのようにA₂を極力少なくすれば局部侵食もなくなり、耐食性がさらに改善されることが期待される。

一方ハステロイSのクリープ強さは、全般にハステロイXRよりも低く、応力が3.3 kg/mm²の破断寿命を例にして両者を比較すると、Sの受入れ材では979.2 hr、Sの熱処理材では1708.9 hr XRでは2300 hr（内挿値）となる。

上述の点から、ハステロイSは多目的高温ガス炉の構造用材料としては、耐食性や熱膨張率の面では優れているが、強度が不十分でありXRの代替材にはなり得ないものと判断される。しかし耐食性が特に重要視されるような個所の材料としては、A₂を低減すれば有望である。また高温での優れた組織安定性も、他の材料にはない利点であるので、この合金の応用性が全く低いとはいえないであろう。

謝 辞

本実験に使用したハステロイSは、三菱金属株式会社を介して米国キャボット社より提供をうけたものであり、両社の御厚意に感謝する。

リーブ変形量が大きくなる。

④ 結晶粒度の相異は、クリープ曲線の形状を変える。粒径の小さい方（受入れ材）のクリープ曲線はほぼ単調増加型であるのに対して、粒径の大きい方（熱処理材）の曲線は逆S字型となった。

4. 総 括

ハステロイSは1000℃のヘリウム中の酸化反応総量において、ハステロイXの耐酸化性を改善した合金のハステロイXRよりも低い値を示した。

1000 hr 試験時のCr欠乏層の深さで比較すると、およそSが70 μ 、XRが100 μ 、Xが140 μ であった。このことはCrの消耗を合金の腐食劣化の程度を目安とするならば、Sが最も高い耐食性を持つものと言うことができる。

一方、耐食性のもう一つの因子である局部侵食ではSに問題があり、粒界侵食は構造材料としてヘリウム中で用いるときに健全性を著るしく害すると考えられるので、ハステロイSはこのままでは受け入れられない。ハステロイXRのようにAlを極力少なくすれば局部侵食もなくなり、耐食性がさらに改善されることが期待される。

一方ハステロイSのクリープ強さは、全般にハステロイXRよりも低く、応力が3.3 kg/mm²の破断寿命を例にして両者を比較すると、Sの受入れ材では979.2 hr、Sの熱処理材では1708.9 hr XRでは2300 hr（内挿値）となる。

上述の点から、ハステロイSは多目的高温ガス炉の構造用材料としては、耐食性や熱膨張率の面では優れているが、強度が不十分でありXRの代替材にはなり得ないものと判断される。しかし耐食性が特に重要視されるような個所の材料としては、Alを低減すれば有望である。また高温での優れた組織安定性も、他の材料にはない利点であるので、この合金の応用性が全く低いとはいえないであろう。

謝 辞

本実験に使用したハステロイSは、三菱金属株式会社を介して米国キャボット社より提供をうけたものであり、両社の御厚意に感謝する。

リープ変形量が大きくなる。

④ 結晶粒度の相異は、クリープ曲線の形状を変える。粒径の小さい方（受入れ材）のクリープ曲線はほぼ単調増加型であるのに対して、粒径の大きい方（熱処理材）の曲線は逆S字型となった。

4. 総 括

ハステロイSは1000℃のヘリウム中の酸化反応総量において、ハステロイXの耐酸化性を改善した合金のハステロイXRよりも低い値を示した。

1000 hr 試験時のCr欠乏層の深さで比較すると、およそSが70 μ 、XRが100 μ 、Xが140 μ であった。このことはCrの消耗を合金の腐食劣化の程度を目安とするならば、Sが最も高い耐食性を持つものと言うことができる。

一方、耐食性のもう一つの因子である局部侵食ではSに問題があり、粒界侵食は構造材料としてヘリウム中で用いるときに健全性を著るしく害すると考えられるので、ハステロイSはこのままでは受け入れられない。ハステロイXRのようにAlを極力少なくすれば局部侵食もなくなり、耐食性がさらに改善されることが期待される。

一方ハステロイSのクリープ強さは、全般にハステロイXRよりも低く、応力が3.3 kg/mm²の破断寿命を例にして両者を比較すると、Sの受入れ材では979.2 hr、Sの熱処理材では1708.9 hr XRでは2300 hr（内挿値）となる。

上述の点から、ハステロイSは多目的高温ガス炉の構造用材料としては、耐食性や熱膨張率の面では優れているが、強度が不十分でありXRの代替材にはなり得ないものと判断される。しかし耐食性が特に重要視されるような個所の材料としては、Alを低減すれば有望である。また高温での優れた組織安定性も、他の材料にはない利点であるので、この合金の応用性が全く低いとはいえないであろう。

謝 辞

本実験に使用したハステロイSは、三菱金属株式会社を介して米国キャボット社より提供をうけたものであり、両社の御厚意に感謝する。

参考文献

- (1) Cabot Corporation; Preliminary data
- (2) 例えば新藤, 近藤: 鉄と鋼, 62 (1976) P1540
- (3) 磯部, 近藤: 学振 123 委員会研究報告書, 20 (1979) P93
- (4) 新藤, 鈴木, 近藤: 同上, 22 (1981) P131
- (5) 新藤, 近藤: JAERI-M 8770 (1980)
- (6) 例えば根本: 日本金属学会会報, 18 (1979) P192
- (7) 新藤, 鈴木, 近藤: 鉄と鋼, 13 (1981) S1265
- (8) 小川, 近藤: JAERI-M 8801 (1980)
- (9) H.E.McCoy; ORNL/TM-6822 (1979), P.33
- (10) 西川, 他: 学振 123委研究報告, Vol 20, No.1 (1979), P.21
- (11) 例えば, C.Crussard, R.Tamhanker; Trans of AIME, vol 212, (1958), P.718
- (12) 藤岡, 他: 学振 123委研究報告, vol 19, No.2, (1978), P.165

Table 1 Chemical composition of specimen materials (wt %)

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	Al	Ti	La	Cu
Hastelloy-S	0.010	0.54	0.28	-	-	15.63	0.55	14.40	0.16	0.91	Bal.	0.19	-	0.016	0.05
Hastelloy-X	0.06	0.60	0.42	0.007	0.005	21.55	1.01	8.92	0.45	17.76	Bal.	0.42	0.02		
Hastelloy-XR	0.07	0.88	0.27	0.005	0.005	21.90	0.04	9.13	0.47	18.23	Bal.	0.03	0.02		

Table 2 Impurity levels in the test environment prepared for simulation of VHTR coolant (μatm)

H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄
200 - 210	0.8 - 1.2	100 - 110	2 - 3	5 - 6

Table 3 Chemical composition of Hastelloy-S (wt %)
0.5 inch dia. Bar

C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo
0.007	0.58	0.40	0.005	0.002	15.27	0.08	14.98

W	Fe	Ni	Al	La	Cu	B
0.1	0.59	bal	0.20	0.022	0.02	0.009

Table 4 Mechanical properties of Hastelloy-S
(mill sheet data)

Tensile test at room temperature

0.2% yield stress	kg/mm ²	45.7
Tensile strength	kg/mm ²	87.17
Elongation	%	114.0

Creep properties at 815.6 °C

Stress	kg/mm ²	10.55
Time to rupture	hr	92.0
Rupture elongation	%	114.0

Table 6 Stress versus strain and time at the cross point of two
creep curves shown in figures 16, 17, 18 and 19 T_C : time at the cross point T_R : rupture time of Heat Treated material

Stress kg/mm ²	Strain at cross point %	T_C hr	T_R hr	T_C/T_R
6.0	26.2	58.0	95.2	0.61
4.5	42.0	259.0	288.0	0.9
3.8	25.3	565.0	746.9	0.76
3.3	12.0	570.0	1708.9	0.33

Table 5 Creep properties of Hastelloy-S at 900°C in JAERI type B Helium environment

	Stress		Time to Rupture hr	Rupture Elong. %	Red. of Area %	1% Creep hr	End of 2nd. Stage		Secondary Creep Rate %/hr (Creep Strain)
	kg/mm ²	MPa					hr	%	
As Received	6.0	58.8	71.8	53	36	11.0			3.1 x 10 ⁻¹ (1 to 8)
	4.5	44.1	259.7	46	32	23.0	125	9	7.9 x 10 ⁻² (2 to 9)
	3.8	37.2	607.1	39	28	66.0	310	8	3.1 x 10 ⁻² (2 to 8)
	3.3	32.3	979.2	48		60.0	456	9	2.3 x 10 ⁻² (2 to 9)
Heat Treated 1170°C x 1 hr	6.0	58.8	95.2	75	56	8.0	60	27	4.5 x 10 ⁻¹ (0 to 27)
	4.5	44.1	288.0	51	34	6.0	234	37	1.5 x 10 ⁻¹ (7 to 37)
	3.8	37.2	746.9	35	23	12.0	660	28.5	3.6 x 10 ⁻² (10 to 28.5)
	3.3	32.3	1708.9	28	21.4	23.0	1350	20.6	1.1 x 10 ⁻² (10.6 to 20.6)

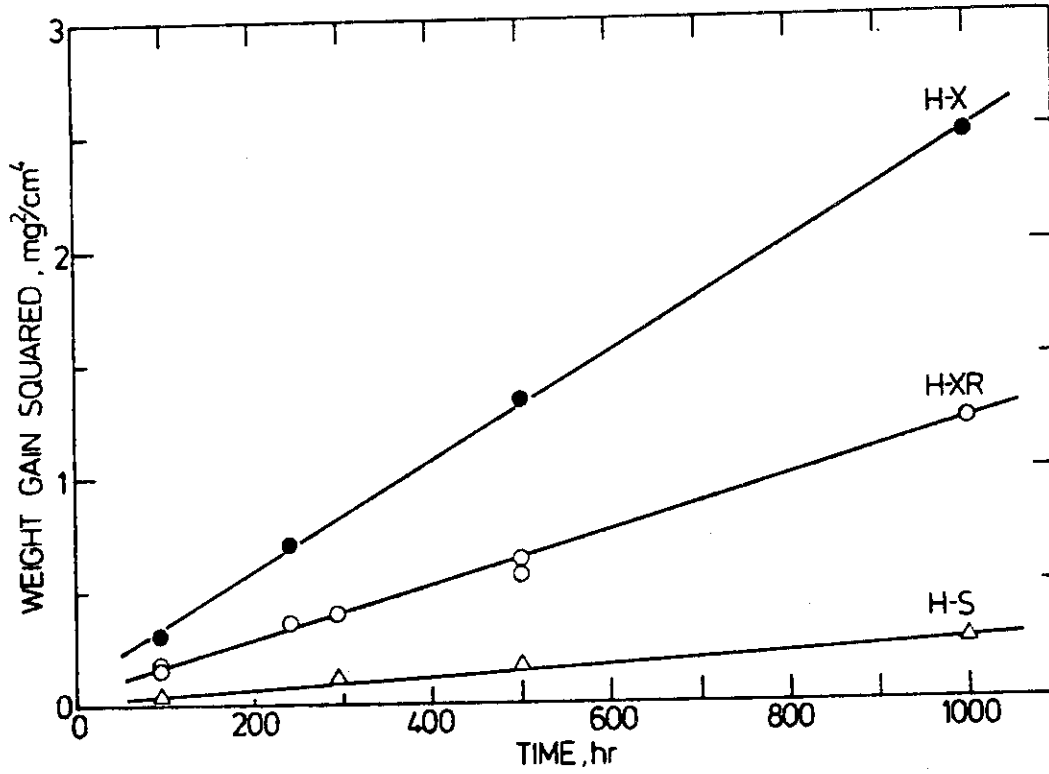


Fig. 1 Parabolic oxidation of Hastelloy-S, Hastelloy-XR and Hastelloy-X

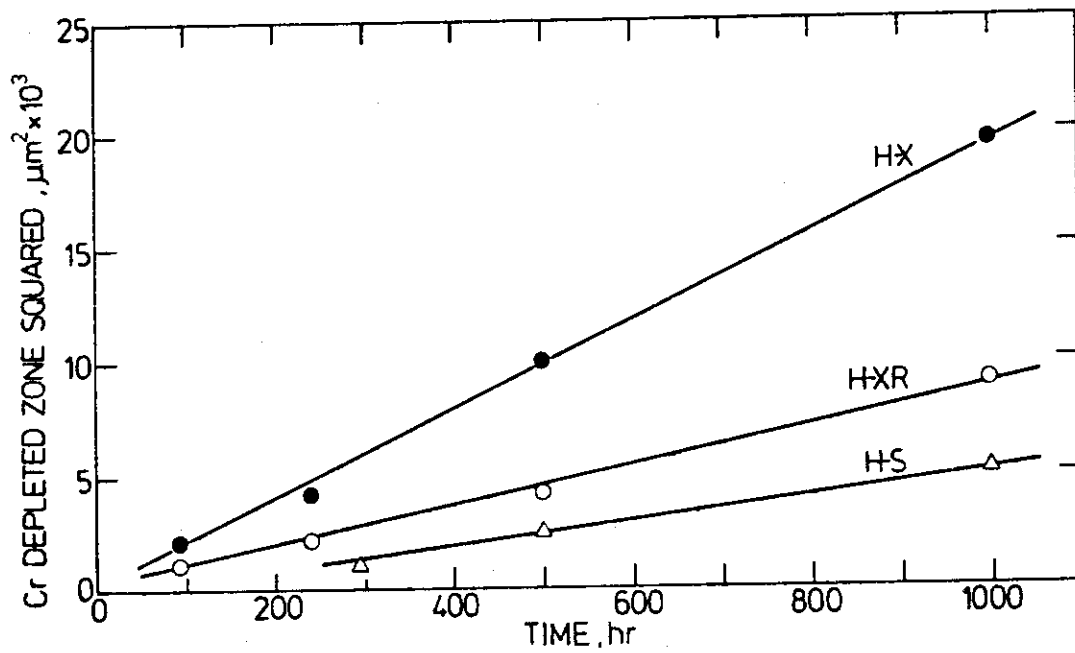


Fig. 2 Depth of Cr-depleted zone as a function of exposure time

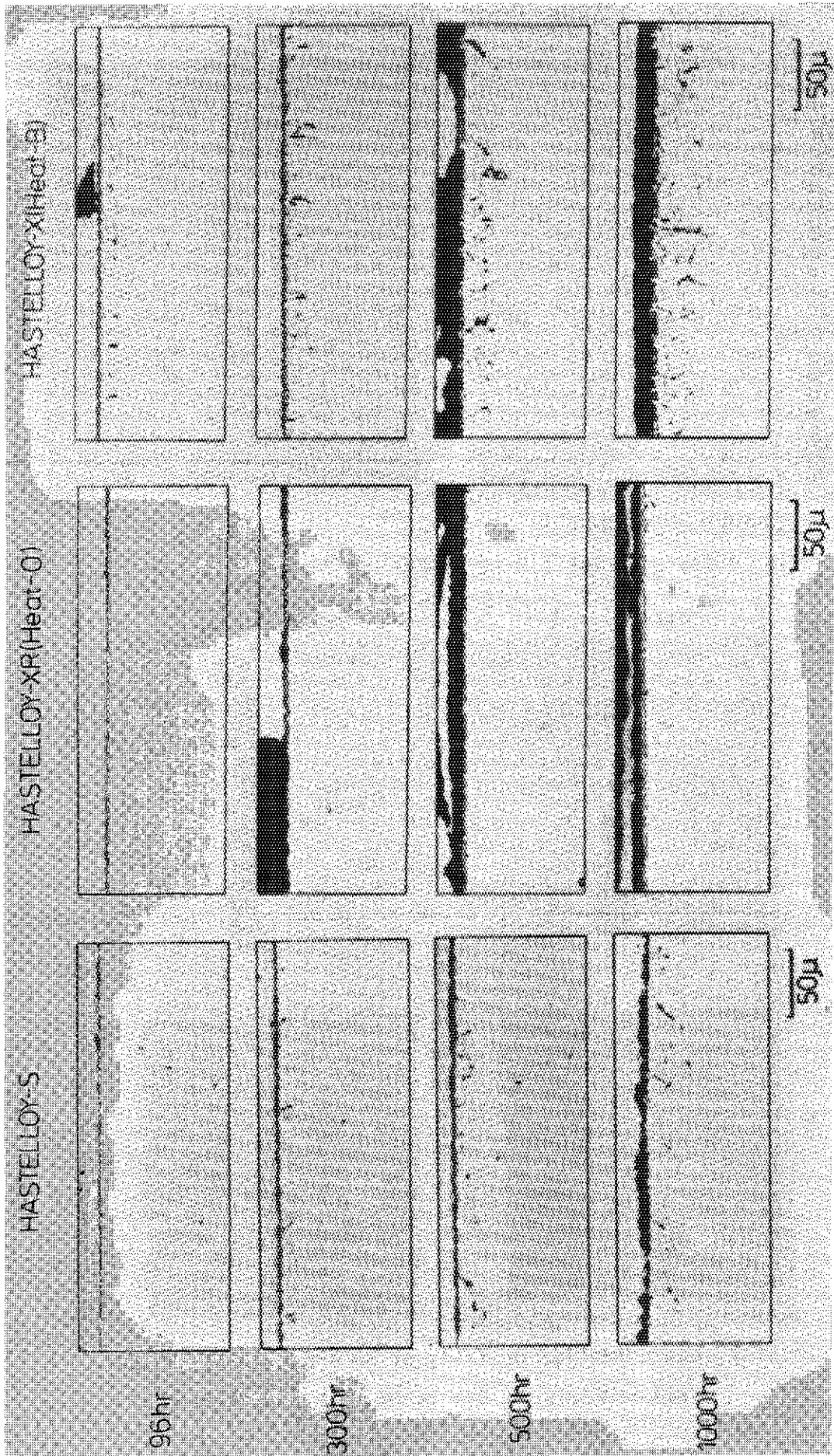
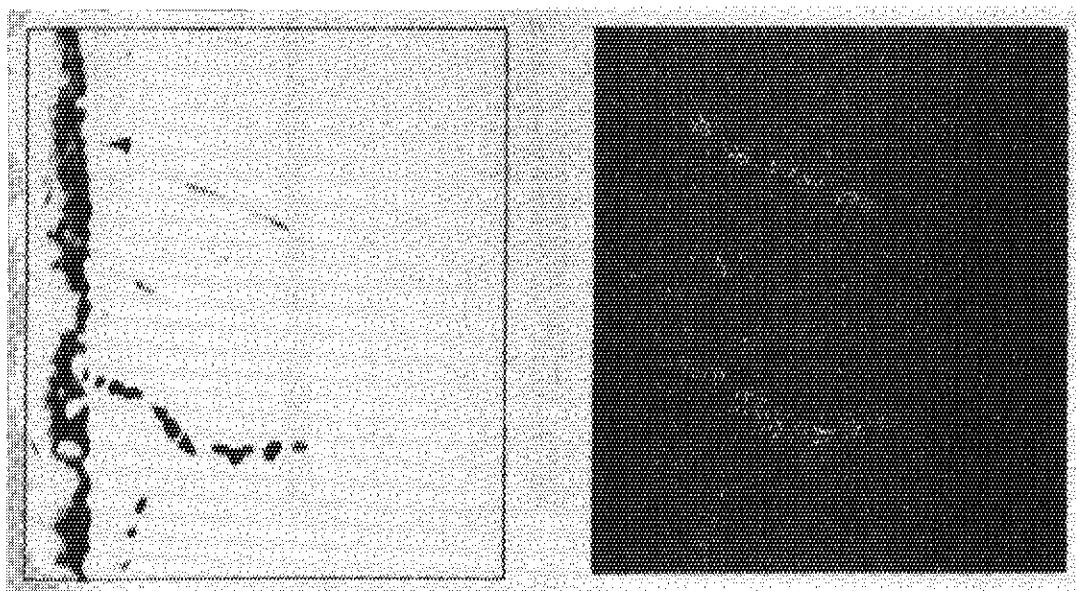


Fig. 3 Cross-sectional observation of the alloy matrix underneath the oxide film

HASTELLOY-S, 1000°C, 1000hr



COMPOSITION IMAGE

Al-K α

Fig. 4 Characteristic X-ray image of the cross section.

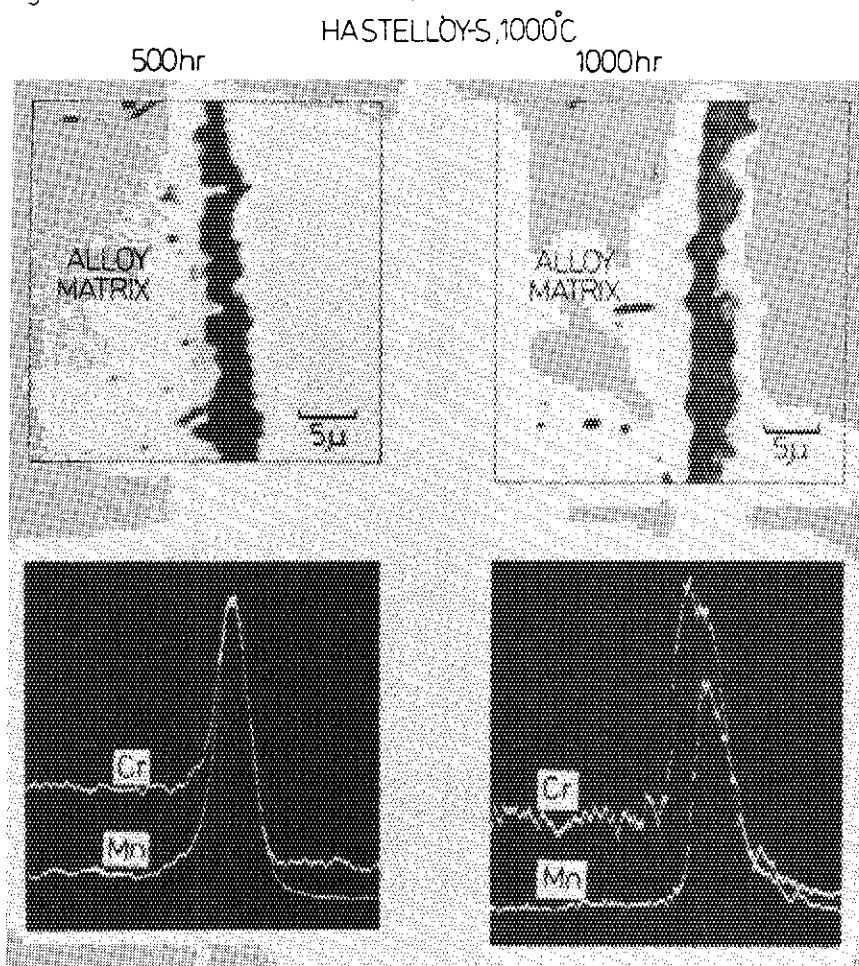


Fig. 5 Concentration profiles of Mn and Cr through the cross-section of the oxide film formed on the specimen

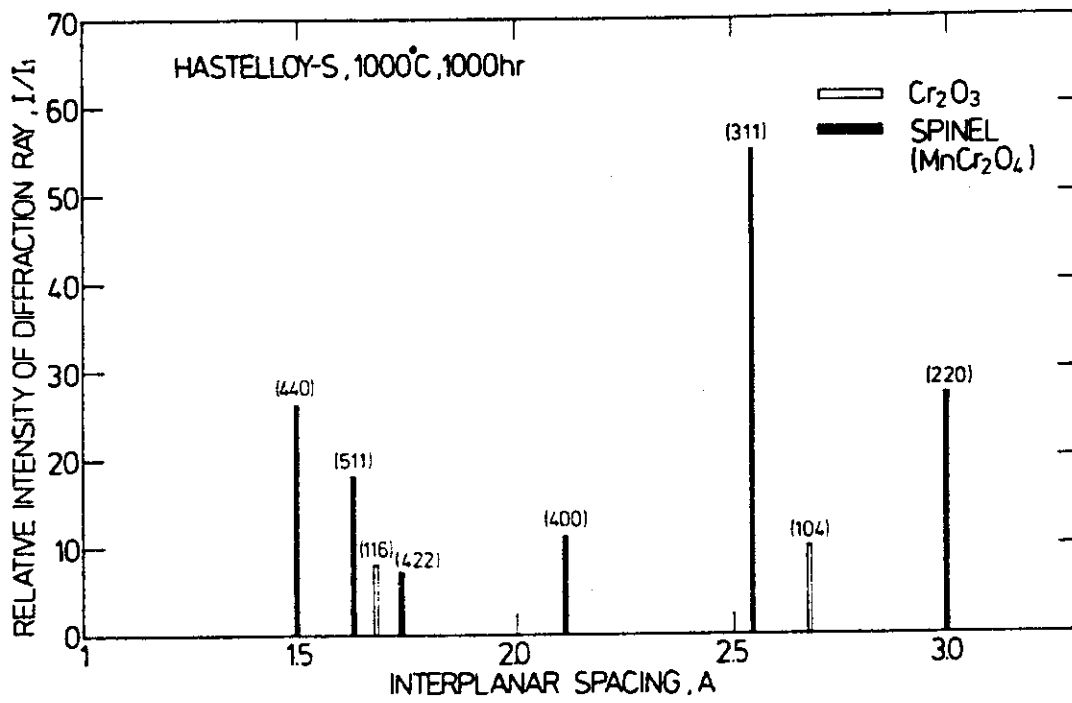
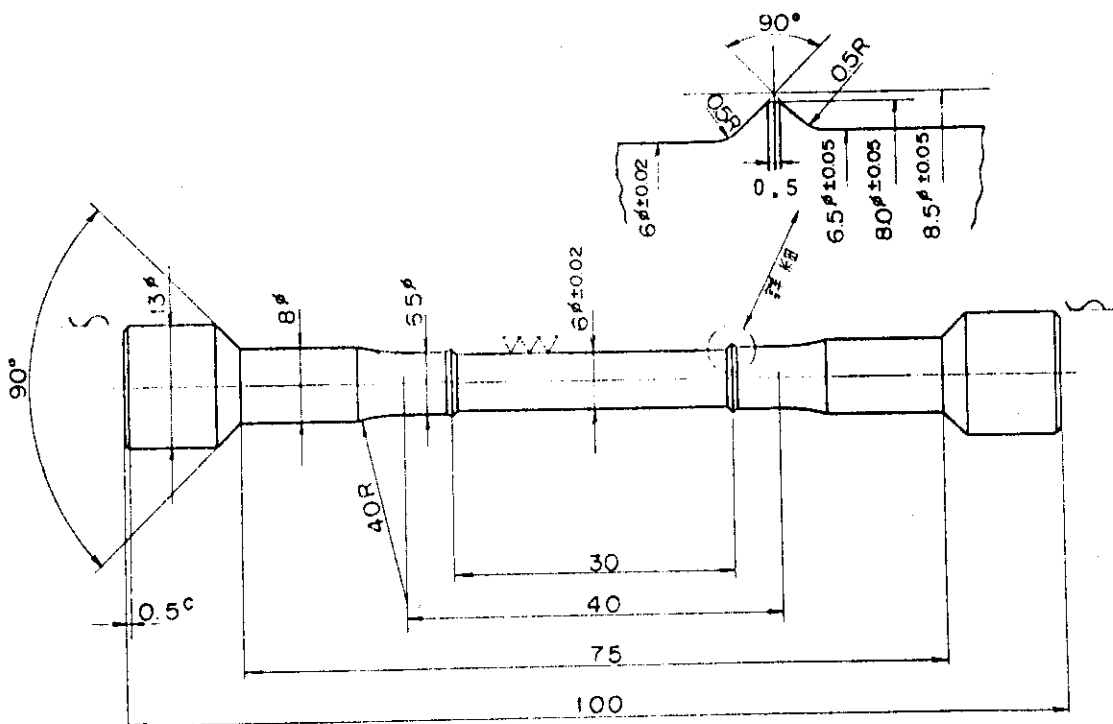


Fig. 6 Result of X-ray diffraction analysis of the oxide film.



単位 (mm)

Fig. 7 Geometry of specimen for creep test

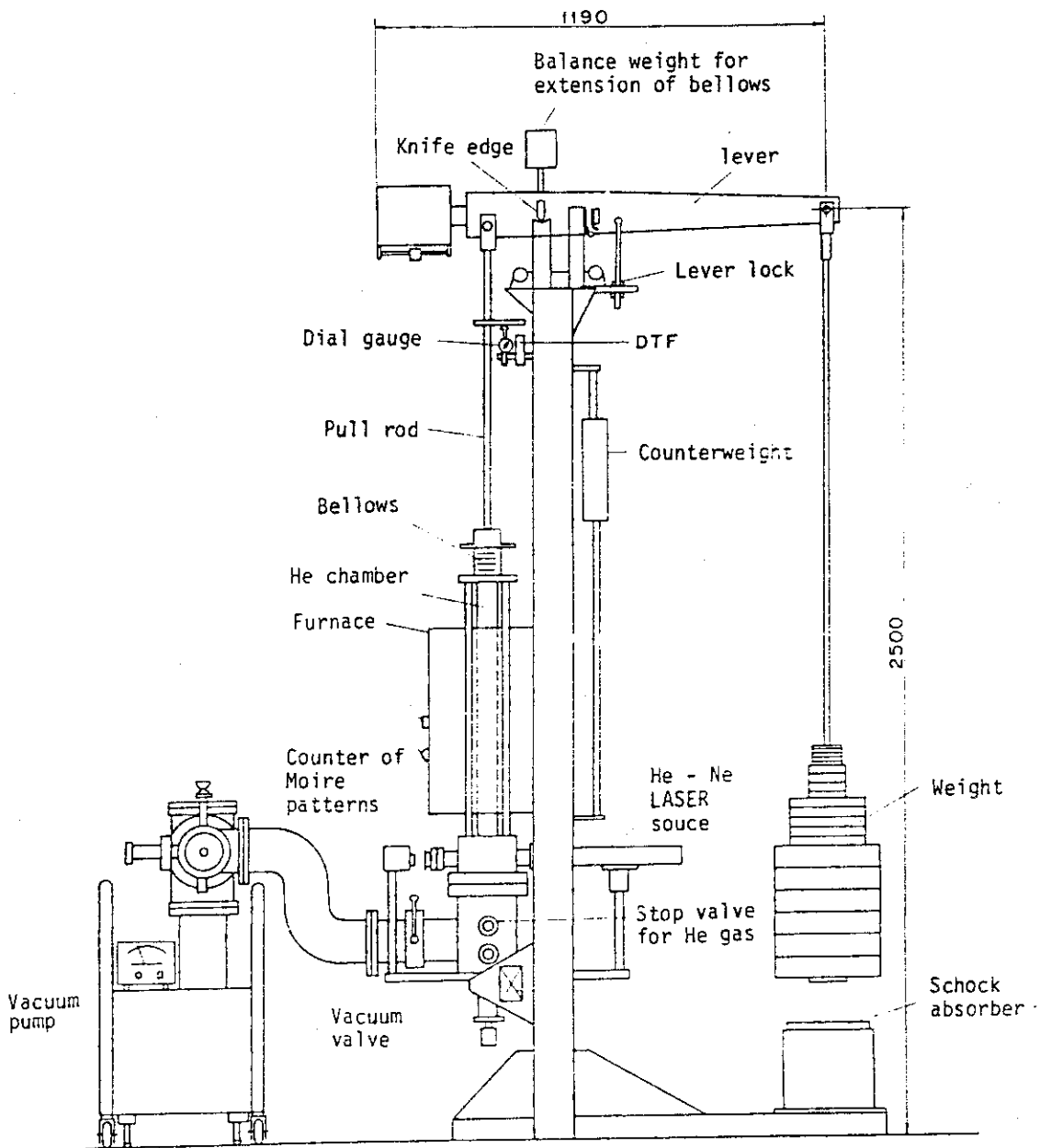


Fig.8 Schematic drawing of He creep testing machine

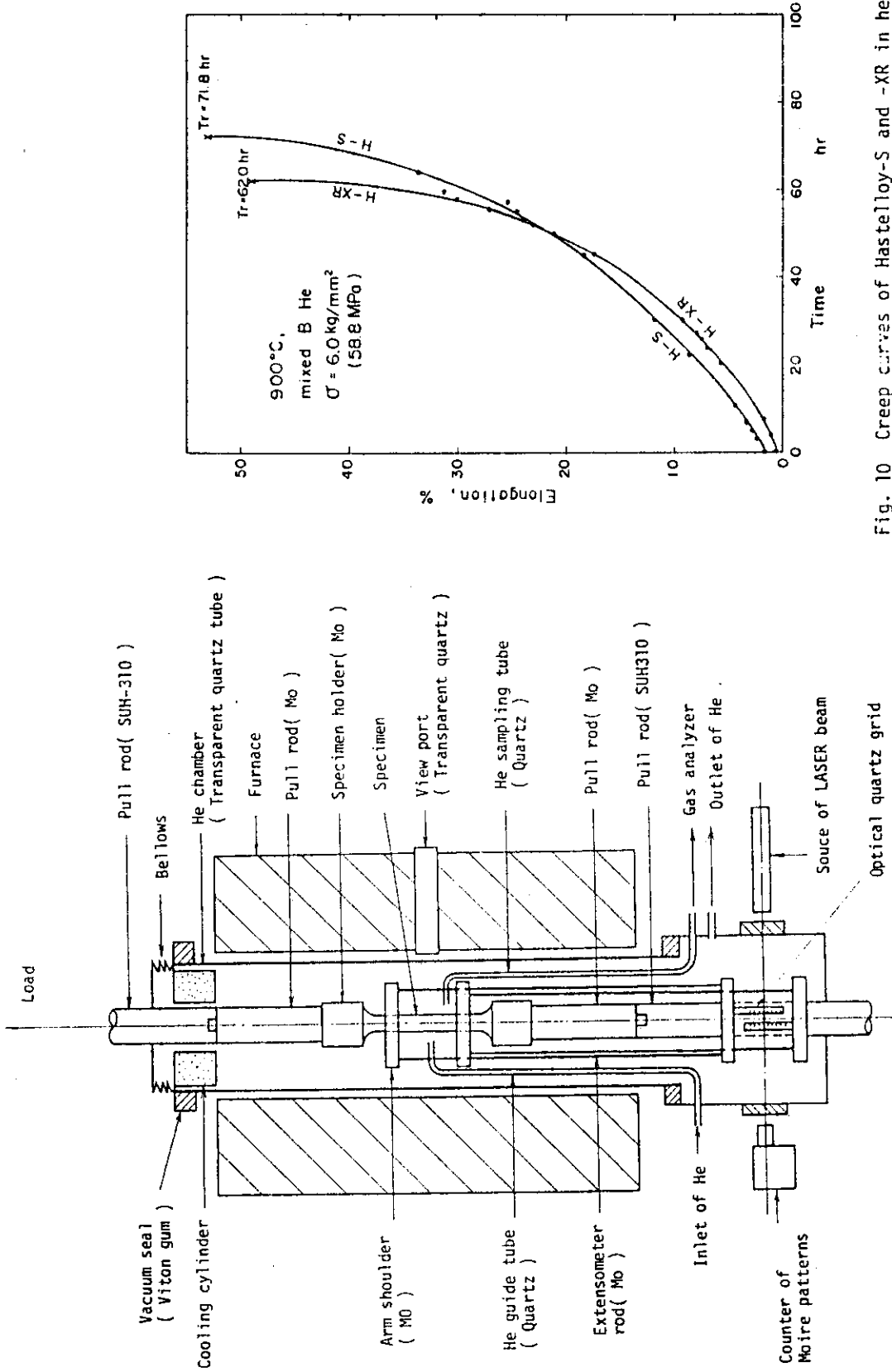


Fig. 9 Test-section of He creep tester. Furnace is outside of helium chamber (transparent quartz tube). Helium gas heated during passing through a quartz guide tube is blown off directly to the specimen surface.

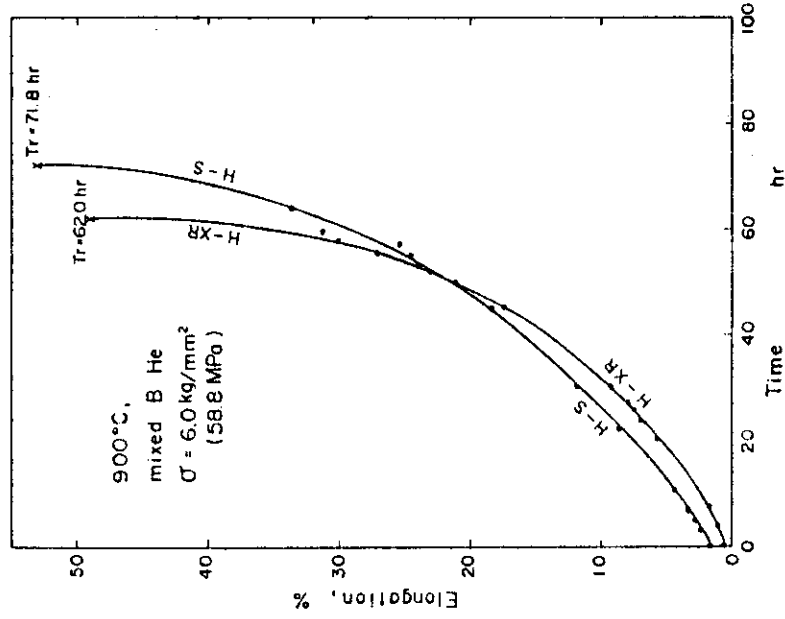


Fig. 10 Creep curves of Hastelloy-S and -XR in helium.

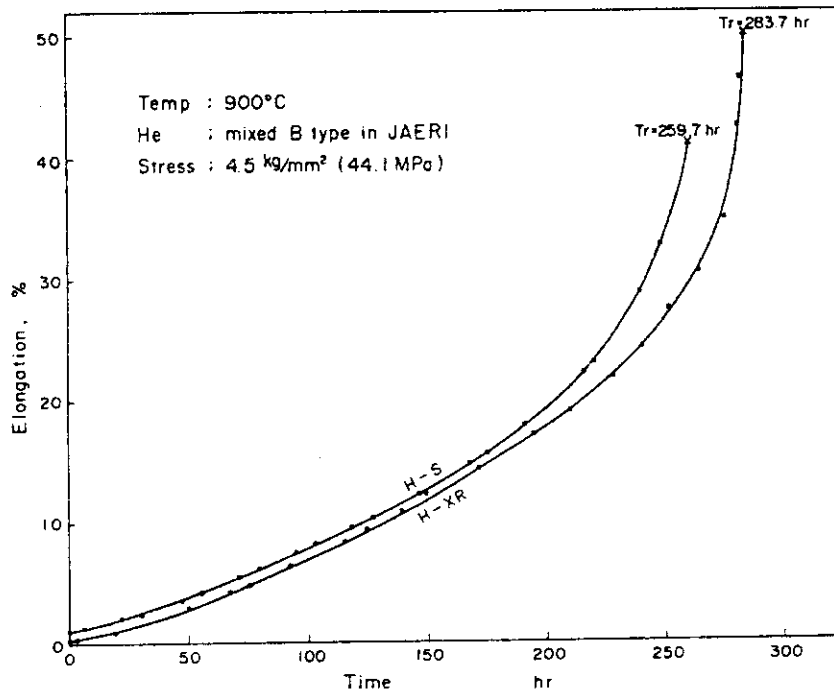


Fig. 11 Creep curves of Hastelloy-S and -XR in helium

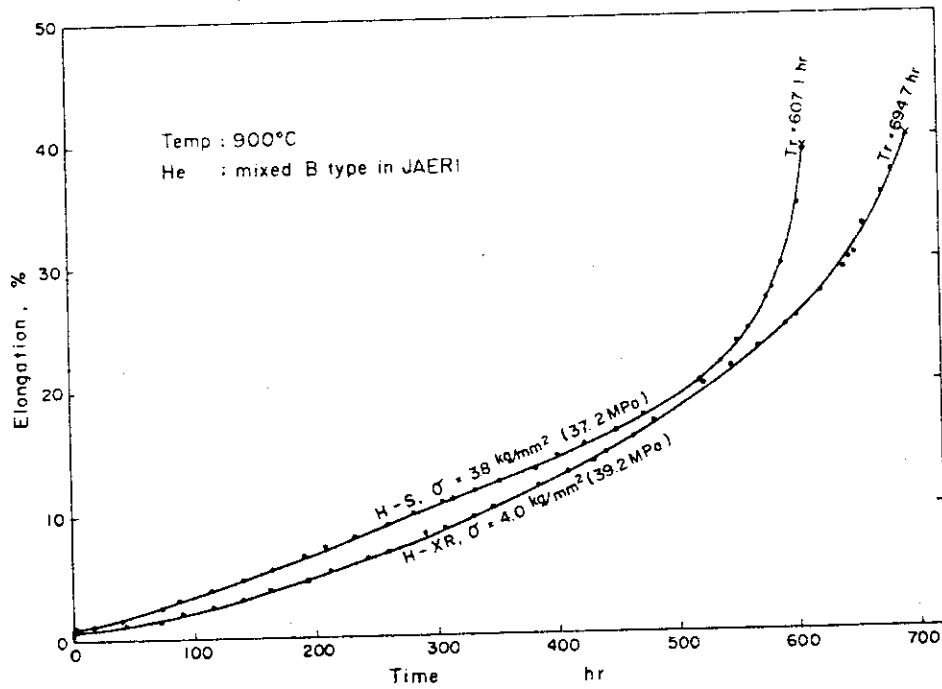


Fig. 12 Creep curves of Hastelloy-S and -XR in helium

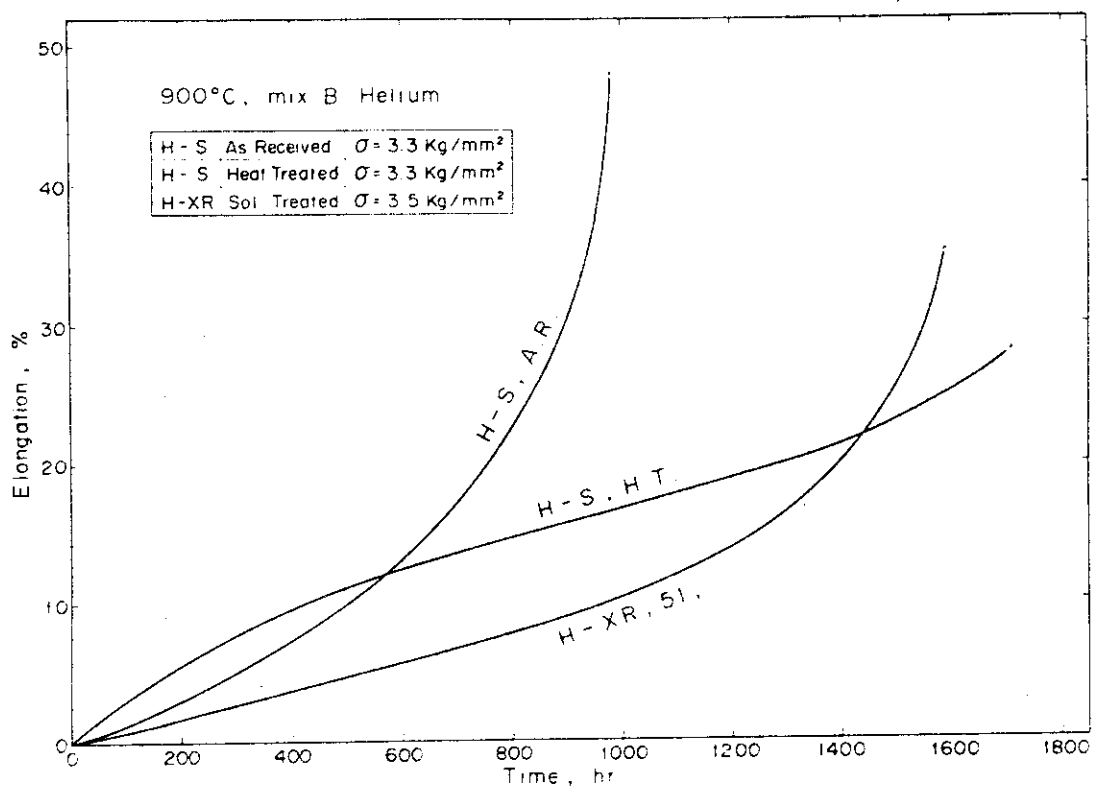


Fig. 13 Creep curves of Hastelloy-XR and Hastelloy-S under comparatively lower stresses in Helium environment

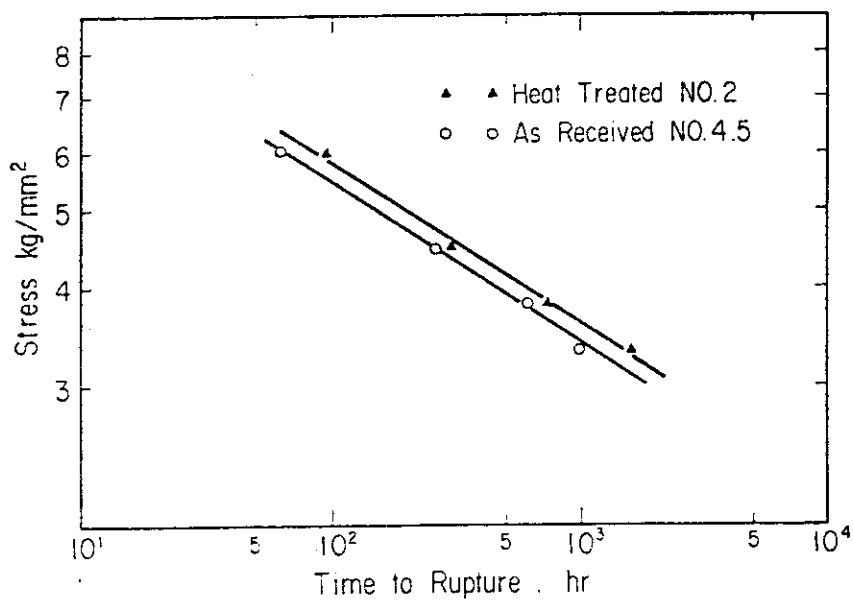


Fig. 14 Stress versus rupture life for Hastelloy-S at 900 °C in JAERI type B Helium
NO indicates ASTM grain size number

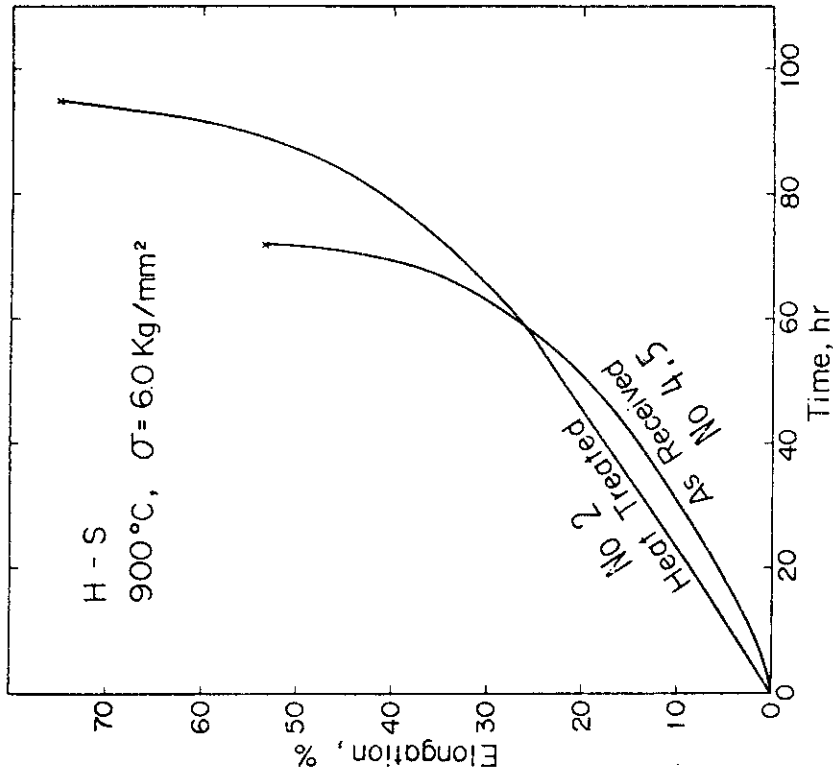


Fig. 16 Effect of heat treatment on creep curve of Hastelloy-S in JAERI type B Helium
NO indicates ASTM grain size number

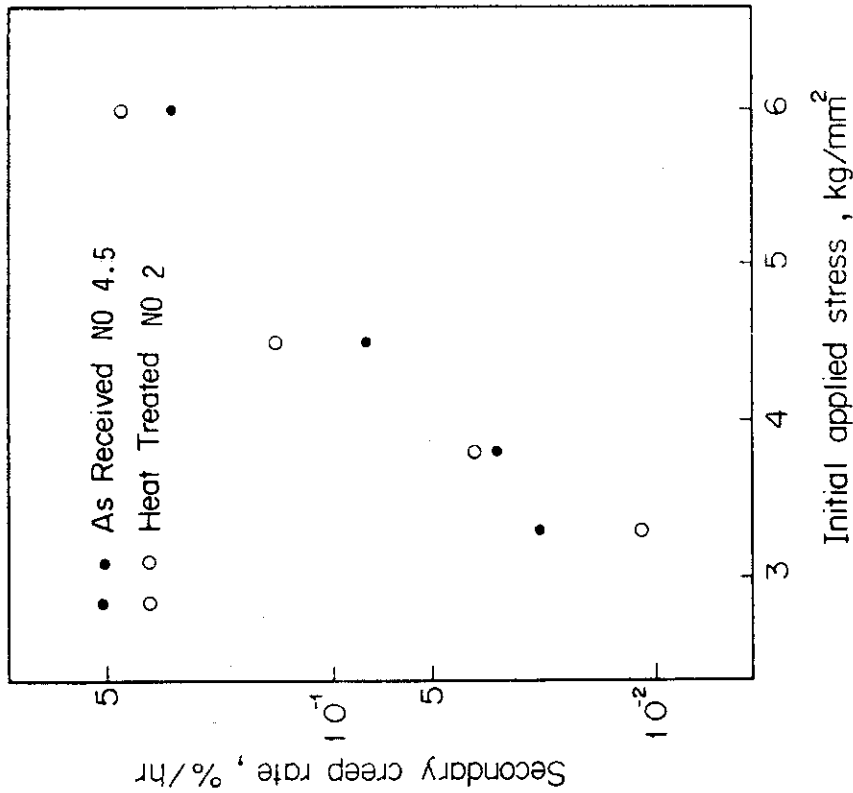


Fig. 15 Variation of secondary creep rate of Hastelloy-S expressed as functions of applied stress.
Creep test was carried out at 900 °C in JAERI type B Helium.
NO indicates ASTM grain size number

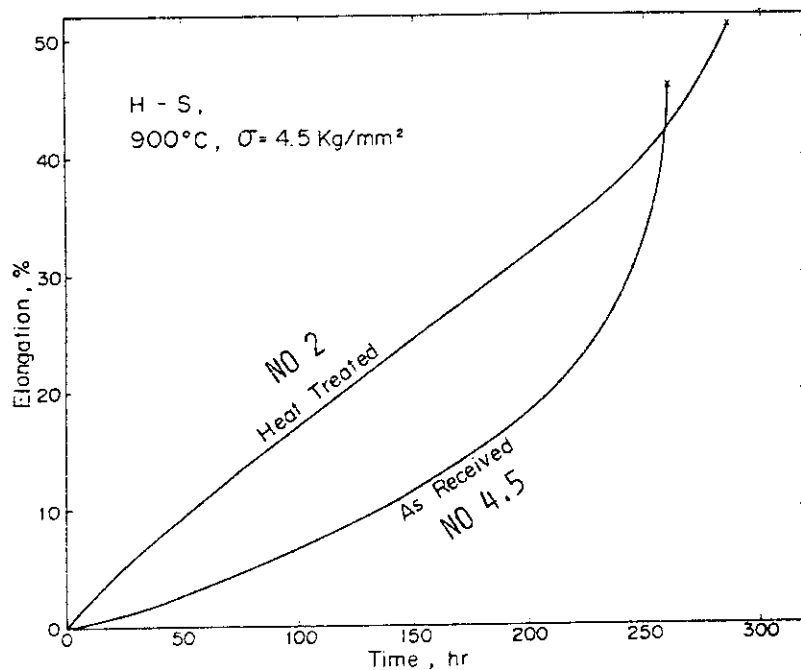


Fig. 17 Effect of heat treatment on creep curve of Hastelloy-S in JAERI type B Helium environment

NO indicates ASTM grain size number

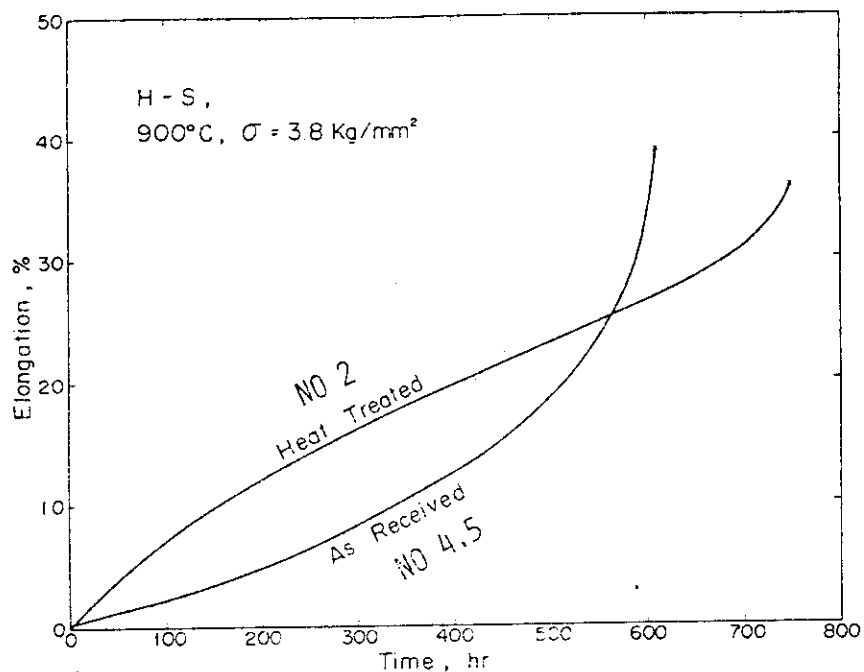


Fig. 18 Effect of heat treatment on creep curve of Hastelloy-S in JAERI type B Helium environment.

NO indicates ASTM grain size number

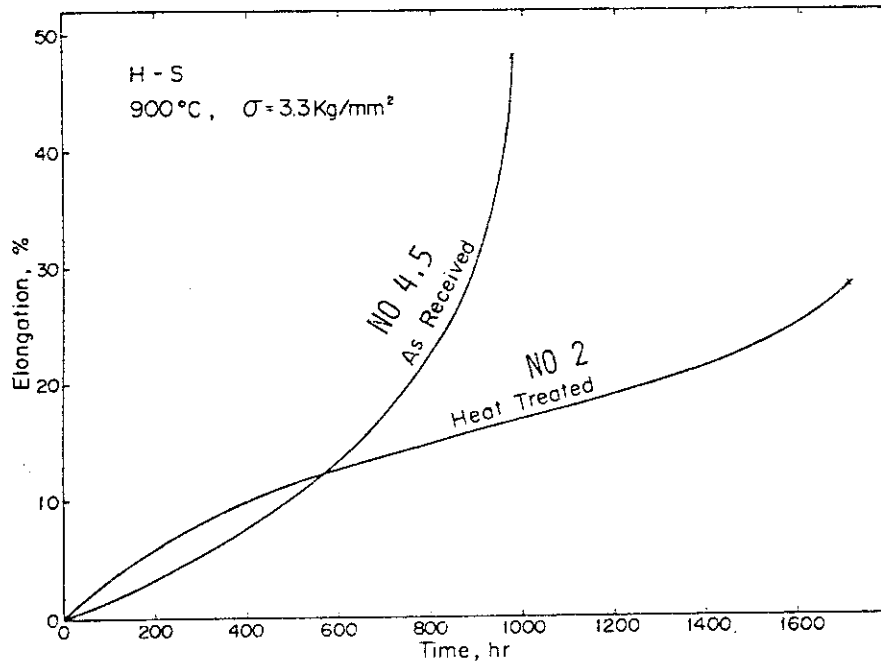


Fig. 19 Effect of heat treatment on creep curve of Hastelloy-S in JAERI type B Helium environment

NO indicates ASTM grain size number

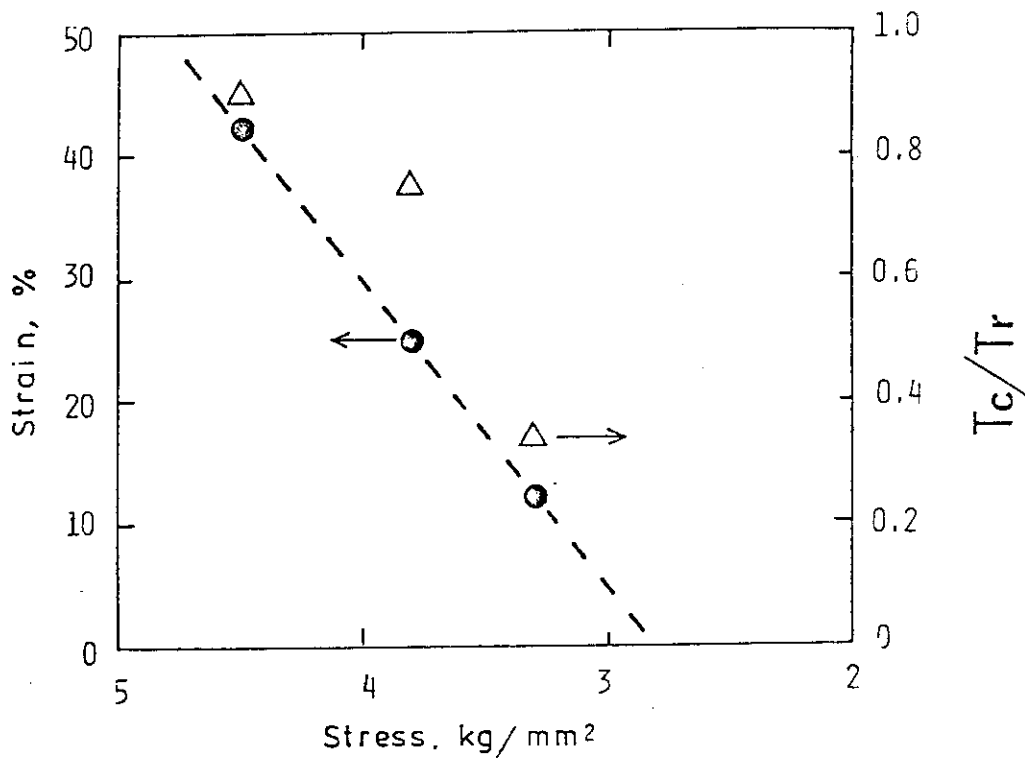


Fig. 20 Stress dependence of the strain and time at the cross points in figures 17, 18 and 19

T_c ; time to the cross point

T_r ; rupture life of heat-treated material

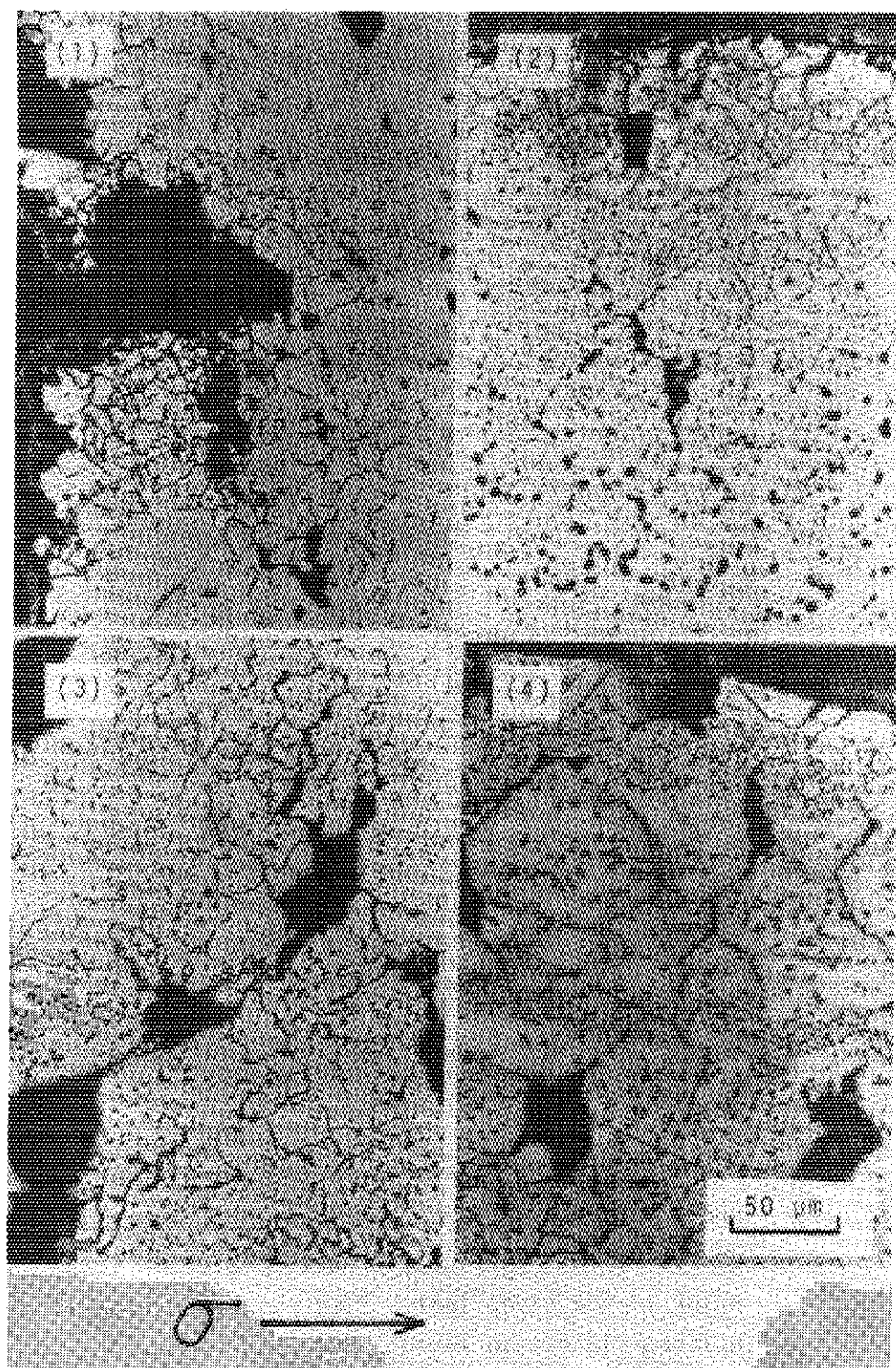


Fig. 21 Microstructure of Hastelloy-S creep-tested at 900 °C in JAERI type B Helium environment. Material condition; as received.

- (1),(2) stress; 3.8 kg/mm², rup.life; 607.1 hr, rup.elong.; 38.6 %
- (3),(4) stress; 3.3 kg/mm², rup.life; 979.2 hr, rup.elong.; 48 %
- (1),(3) fractured region
- (2),(4) approximately 2 mm from the fractured region

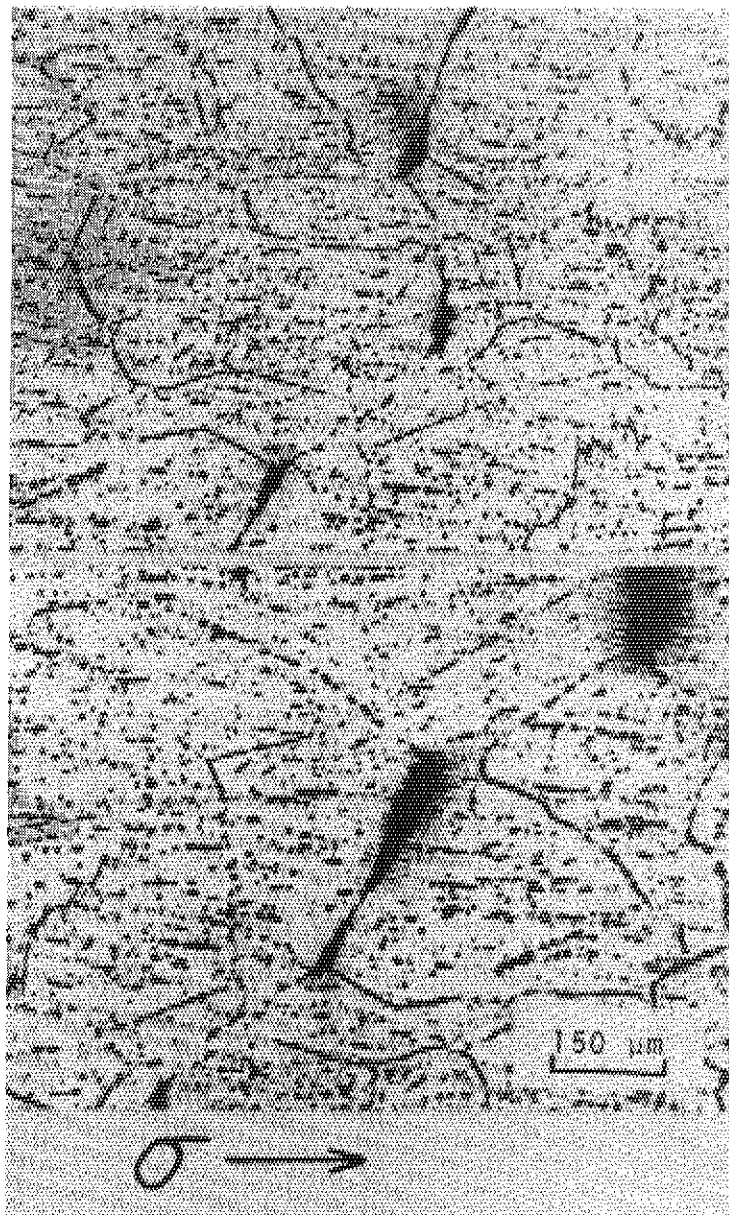


Fig. 22 Microstructure of Hastelloy-S creep-tested at 900 °C under stress of 3.3 kg/mm² in JAERI type B Helium environment. Material was heat-treated at 1170 °C prior to the creep test. Pictures were taken at uniform elongation region.
(Rupture life; 1708.9 hr, Rupture elongation; 28 %)