

論文

UDC 669.15'25'26'27'28-194.3 : 669.245'26'295'33'715'74 : 546.291 : 620.193.5 :
665.018.44 : 621.039.53

空气中およびヘリウム中で高温腐食させたハステロイX とインコロイ800の引張特性*

藤岡順三**・村瀬宏一***

Tensile Properties of Hastelloy X and Incoloy 800 Exposed to
Air and Helium at High Temperature

Junzō FUJIOKA and Hirokazu MURASE

Synopsis:

The effect of corroded surface layer on the tensile properties at room and high temperatures was studied for Hastelloy X and Incoloy 800 by comparing the properties of corroded specimens with those of aged specimens. Corroded specimens were those subjected to 3 000-h and 50 000-h exposures at 1 000°C to air and VHTR helium. A small effect of exposure was observed both to helium and air in the case of Hastelloy X. In the case of Incoloy 800, however, exposure to air was found to reduce tensile properties markedly whereas exposure to helium scarcely reduced. Metallographic observation indicated that reduction of tensile properties was caused by intergranular oxidation. The ratio of the tensile strength (corroded specimen/aged specimen) being plotted against the amount of intergranular oxidation, data of the two alloys were superimposed on the same curve. Ductility minimum point observed on the solution treated materials at intermediate temperature was not detected on the aged and the corroded Hastelloy X, but was detected on the aged and the corroded Incoloy 800.

1. 緒言

高温ガス炉(VHTR)用機器構造材料の特性としては、高温強度、耐食性、溶接性、加工性、金属組織の安定性等も要求されるが¹⁾²⁾³⁾、高温で長時間使用されることを考えると、使用環境と使用材料との反応による脱炭、浸炭、粒界酸化などが材料の性質を変化させ、これらを考慮しなければ安全な設計はできない。

以上のような理由から、近年、材料の高温強度、特にクリープ強度、に及ぼす環境の効果についての検討がなされている^{4)~6)}。しかしながら、腐食雰囲気中にさらされた材料の引張性質の変化についてのデータは極めて少なく⁷⁾、さらに、引張性質に及ぼす腐食の影響を、時効による組織変化と分離して比較検討した例は見あたらぬ。

そこで、今回、著者らは、不純ヘリウム中および大気中の腐食による合金の表面近傍での変化の引張性質に及ぼす影響を明らかにする目的で、上記の両雰囲気中で腐

食させた試験片と表面層を取除いた時効試験片との引張特性を比較検討した。なお、供試材としては、AlやTiを含む合金が粒界酸化をうけやすい²⁾⁸⁾、ということに注目して、AlやTiを添加したFe基合金インコロイ800と、これらの元素が添加されていないNi基合金ハステロイXの2つの合金を用いた。

2. 実験方法

供試材は、市販のハステロイXとインコロイ800の溶体化処理材で、いずれも10φ mmの丸棒である。Table 1に、化学組成と溶体化処理条件を示す。

腐食試験は、溶体化処理した供試材から平行部4φ×26.6L mmの引張試験片に加工したものを、1 000°Cで、ヘリウム中で3 000 h及び5 000 h、大気中で3 000 h行なつた。ヘリウム雰囲気酸化試験は、Al₂O₃炉心管の横型シリコニット炉を用いて、ヘリウムガスの圧力を、1atmに保持しながら、50cc/minの流速で行なつた。Table 2に、酸化試験装置の入口と出口でのガス分析値

* 昭和52年4月本会講演大会にて発表 昭和52年7月11日受付 (Received July 11, 1977)

** 川崎重工業(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Heavy Industries, Ltd., 1-1 Kawasaki-cho Akashi 673)

*** 川崎重工業(株)技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition and heat treatment of hastelloy X and Incoloy 800.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni	Cu	Al	Ti	B	(wt%)
Hastelloy X	0.07	0.32	0.60	0.011	0.005	21.66	0.68	9.09	0.53	17.73	Bal.	—	0.08	<0.02	0.001	
Incoloy 800	0.02	0.41	1.09	—	0.005	20.95	—	—	—	Bal.	32.22	0.22	0.40	0.40	—	

Heat Treatment

Hastelloy X : 1160°C × 30 min., WQ

Incoloy 800 : 1100°C × 30 min., WQ

Table 2. Gas composition of simulated HTR helium used for exposure environment of tensile specimens.

	(ppm)						
	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂
Inlet	218	1.9	113	1.96	6.1	0.7	2.1
Outlet	260	6.0	888	—	0.0	0.0	1.2
	~267	~8.0	~113.2		~0.4	~0.5	~2.0

を示す。出口では入口に比べて、H₂O が増加し、CO₂、CH₄、O₂ が減少しているが、H₂、CO、N₂ は出口と入口とでほぼ等しい。なお、このガス組成は、VHTR 近似ヘリウムガス (A, B の 2 種)²⁾ の中で、低酸化傾向の“Bガス”に相当する。H₂O の分析は、露点計 (浜田電気製、IH-880 型) を用い、その他の不純物は、HID 検出器付ガスクロマトグラフ (柳本製作所製、G1800-H 型) を用いて行なつた。大気中の酸化試験には、Al₂O₃ 炉心管のシリコニット炉を用いた。時効試験片は、1000 °C の大気中で 3000 h 加熱した 10φ mm の供試材の中心から、平行部が 4φ × 26.6 L mm の試験片に加工したものである。

引張試験は、インストロン試験機を用いて、常温、650 °C、800 °C、1000 °C で行なつた。引張速度は、0.2% 耐力までは 0.2~0.5%/min, 0.2% 耐力以降は 7.5%/min とした。なお、650~1000 °C の試験は、約 10⁻³ Torr の真空中で行なつた。

3. 実験結果

3.1 引張試験結果

Fig. 1 および Fig. 2 に、ハスティロイXに関する引張試験結果を示す。0.2% 耐力は、時効したもの（以下、時効材と記す）および腐食したもの（以下、腐食材と記す）とも、いずれの試験温度においても、溶体化処理のもの（以下、溶体化処理材と記す）より小さい。ヘリウム中の腐食材の低下がやや大きいが、大気中の腐食材や時効材と大きな差はみられない。引張強さも 0.2% 耐力と同じ結果である。また、時効材および腐食材の紋り

は、常温および 650 °C での溶体化処理材に比べて低下が著しい。そして、溶体化処理材だけが 800 °C 附近で延性の最小値を示す。なお、ヘリウム中の腐食材の溶体化処理材に対する常温での引張特性の低下は BAKER ら⁷⁾の結果と同じ傾向がみられる。

Fig. 3 および Fig. 4 に、インコロイ800に関する引張試験結果を示す。0.2% 耐力は、800 °C までは時効材、腐食材とも、溶体化処理材よりも小さいが、1000 °C ではほぼ等しい。また、650 °C と 800 °C では腐食材が時効材よりも大きい。引張強さは、常温および 650 °C では、溶体化処理材、時効材、3000 h ヘリウム中腐食材、5000 h ヘリウム中腐食材、3000 h 大気中腐食材

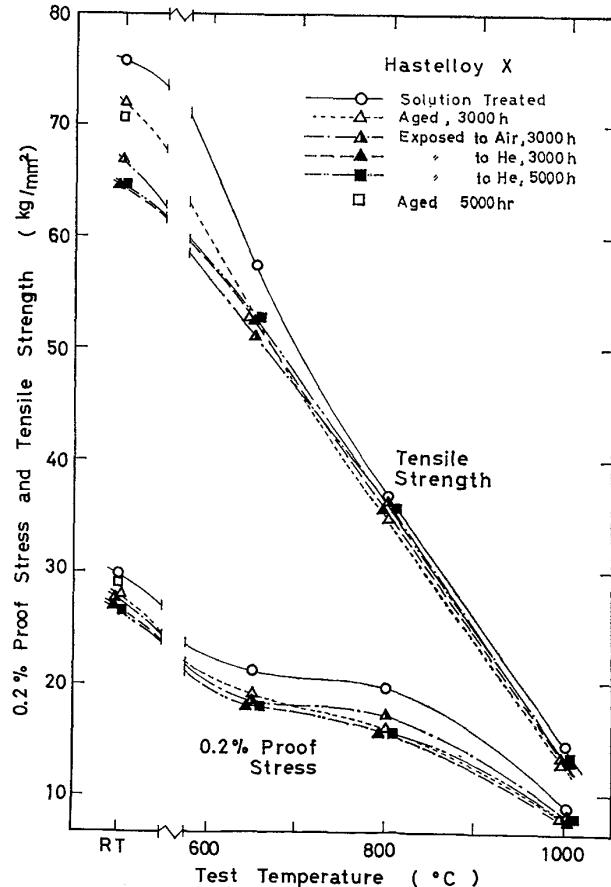


Fig. 1. Effect of test temperature on 0.2% proof stress and tensile strength of Hastelloy X.

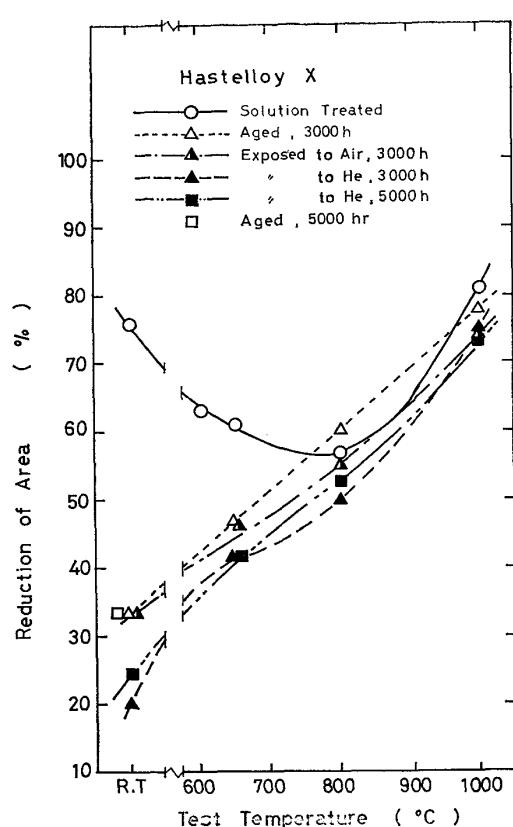


Fig. 2. Effect of test temperature on reduction of area of Hastelloy X.

の順に大きいが、800°Cと1000°Cでは、各試料での差が少ない。特に、常温および650°Cにおける大気中腐食材の低下が大きいのが特徴である。絞りは、時効材および腐食材とも、溶体化処理材よりも小さく。特に、大気中腐食材の絞りがどの温度でも著しく低下しており、ハステロイXの場合と異なっている。また、溶体化処理材にみられる延性の最小値は、時効材や腐食材にもみられ、このことに関してもハステロイXの場合と傾向を異にしている。なお、ハステロイXの場合と同様にヘリウム中腐食材の溶体化処理材に対する常温での引張特性の低下はBAKERら⁷⁾の結果と同じ傾向がみられる。

3.2 引張特性におよぼす腐食の影響

Fig. 5およびFig. 6に、引張強さと絞りについて、腐食材と時効材との比を示す。Fig. 5の引張強さの比をみると、ハステロイXでは、腐食雰囲気によつてあまり変わらないようであるが、インコロイ800では大気中腐食材の低下が著しい。また、両合金とも腐食による強度低下が低温側で顕著に現われている。

Fig. 6の絞りの比をみると、ここでもインコロイ800の大気中腐食材の低下が著しい。しかしながら、引張強さの比についてみられた試験温度の顕著な影響はみられない。

インコロイ800の応力-ひずみ曲線を、Fig. 7およびFig. 8に示す。常温では、大気中腐食材の応力は、ひずみの小さい領域ではむしろ時効材より大きいが、最大応力および破断のひずみは時効材よりも小さい。一方、1000°Cでは、大気中腐食材はひずみ量の小さいところで最大応力が現われ、その後は応力減少の一途をたどる。常温の場合と同様に、大気中腐食材は時効材より少ないひずみ量で破断する。

3.3 試験片表面部の腐食による変化

(1) ミクロ組織

Photo. 1およびPhoto. 2に、引張試験片平行部の軸方向断面におけるミクロ組織を示す。

ハステロイXは、ヘリウム中では粒界酸化が軽微で酸化時間が長くなつても酸化深さの著しい進展は認められないが、大気中の3000h腐食材では粒界酸化が深く、表面近傍では炭化物の析出がみられない。

一方、インコロイ800は、ヘリウム中においても粒界酸化が著しく、腐食の時間が長くなるとその深さが大きくなつていている。また、大気中の3000h腐食ではさらに粒界酸化の深さが大きく、それに加えて微細な析出物

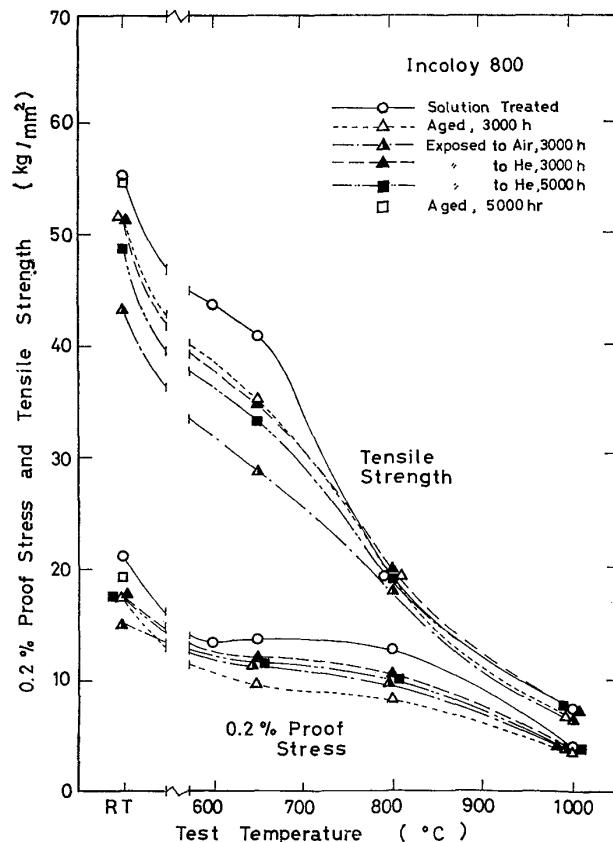


Fig. 3. Effect of test temperature on 0.2% proof stress and tensile strength of Incoloy 800.

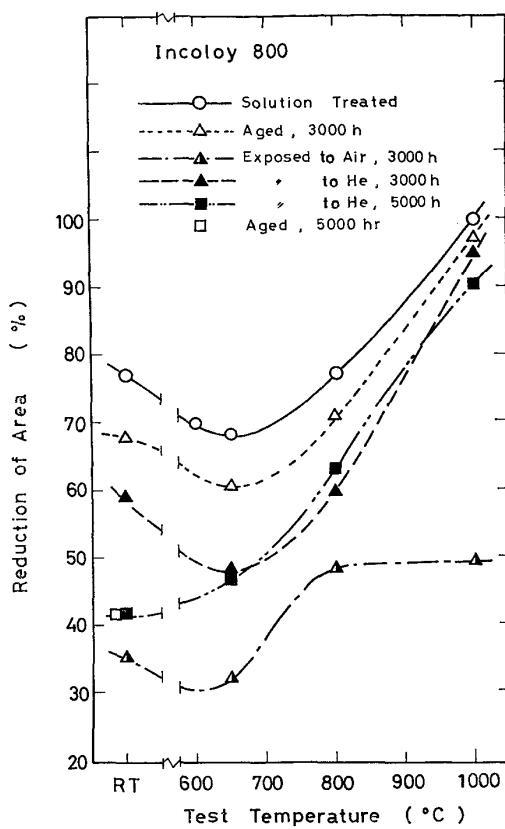


Fig. 4. Effect of test temperature on reduction of area of Incoloy 800.

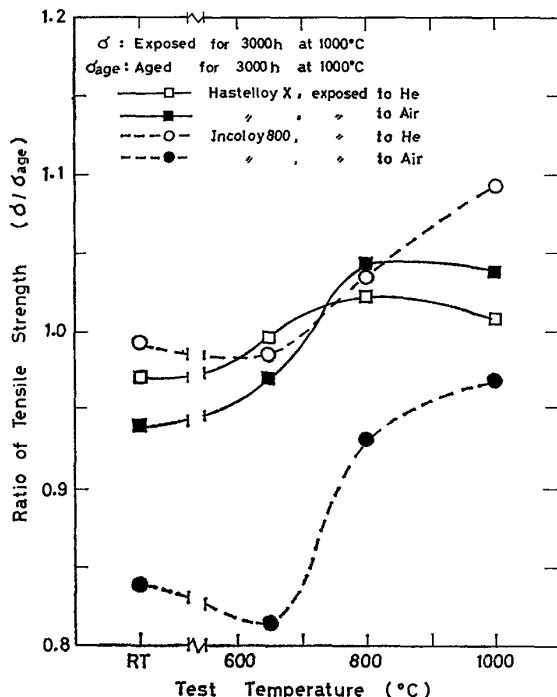


Fig. 5. Effect of test temperature on strength ratio of exposed specimens to aged specimens.

の数が多い。

(2) 表面近傍の元素分布

Fig. 9~12 に、3 000 h 腐食させた引張試験片平行部

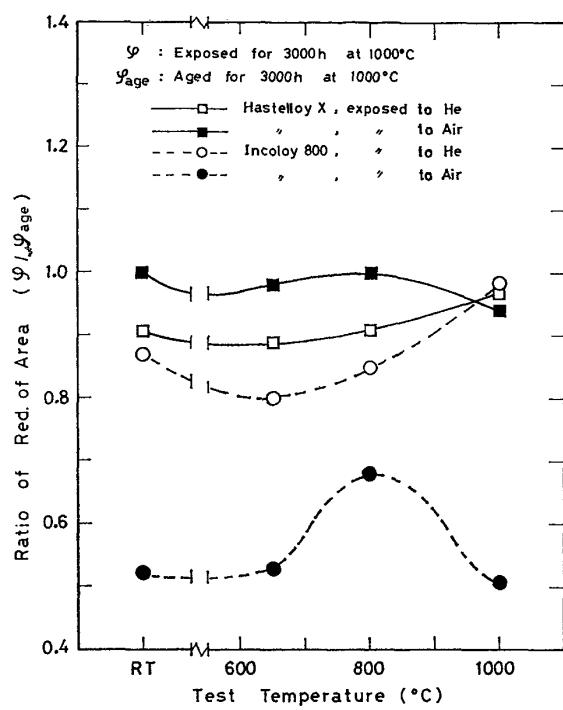


Fig. 6. Effect of test temperature on ductility ratio of exposed specimens to aged specimens.

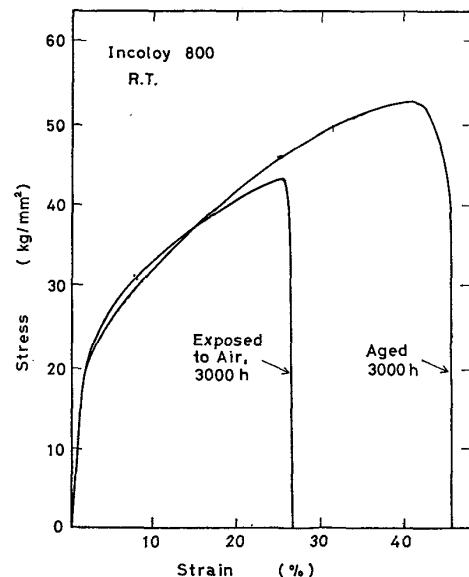


Fig. 7. Stress-strain curves at room temperature for Incoloy 800 after aging and exposing to air for 3 000 h at 1 000 °C.

の表面近傍における EPMA 結果を示す。

ハスチロイ X のスケールは、主として Cr と Mn の酸化物から成っている。これは新藤、近藤⁸⁾の結果と一致している。一方、インコロイ 800 の場合、スケールは主として Cr, Mn, Al, Ti の酸化物から成っている。また、両合金とも、腐食雰囲気の相違による上記元素の挙動の差異はほとんど認められない。

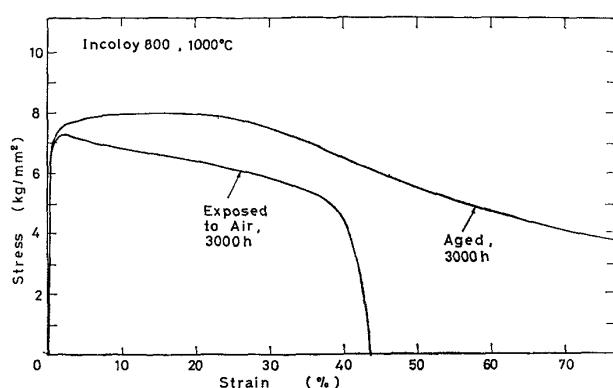


Fig. 8. Stress-strain curves at 1000°C for Incoloy 800 after aging and exposing to air for 3000 h at 1000°C.

Photo. 1, 2 に示したスケールの内側での炭化物の析出のみられない領域では、ハステロイ X の場合はマトリックス中の Cr, Mn が表面に向て漸減しており、インコロイ 800 の場合は Cr, Mn に加えて Al も同様の傾向を示している。そして、この傾向は、大気中腐食材で著しい。また、インコロイ 800 の大気中腐食材では、Ti のピークが特に多く認められるが、Ti の相手の元素としては、C, N が認められたことから、Ti(C, N) が生成しているものと考えられる。

Cについては、インコロイ 800 の 3000 h 大気中腐食材では表面近傍で増加がみられたが、他のものでは試料内の場所による差異は認められず、溶体化処理材の C

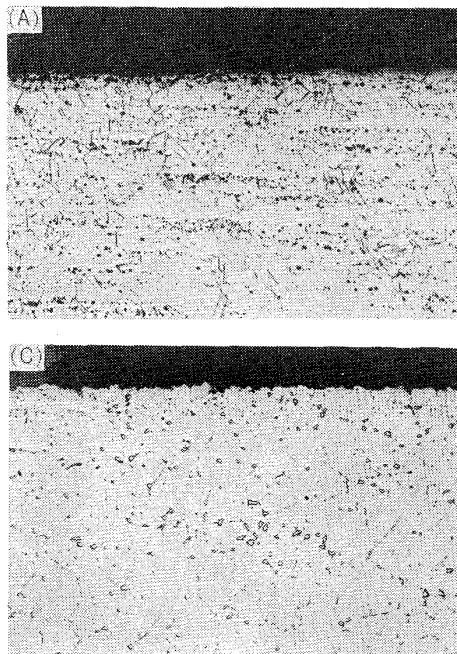


Photo. 1. Microstructure of longitudinal sections in tensile specimens on Hastelloy X. (A) Solution treated, (B) Exposed to He for 3000 h, (C) Exposed to He for 5000 h, (D) Exposed to Air for 3000 h. Exposure temp. is 1000°C.

量と比較しても差異はなかつた。

(3) 酸化量および元素の枯渇域の深さ

Fig. 13 および Fig. 14 に、粒界酸化の最大深さ、全面酸化の深さおよび元素の枯渇域の深さ、と腐食時間と

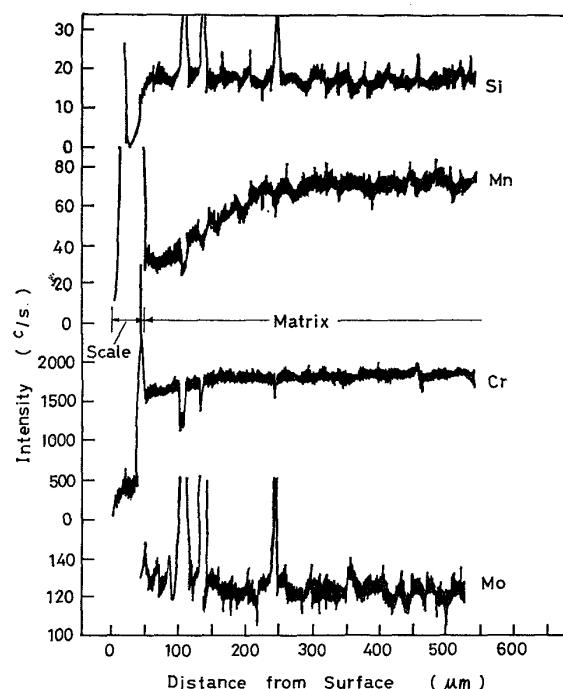
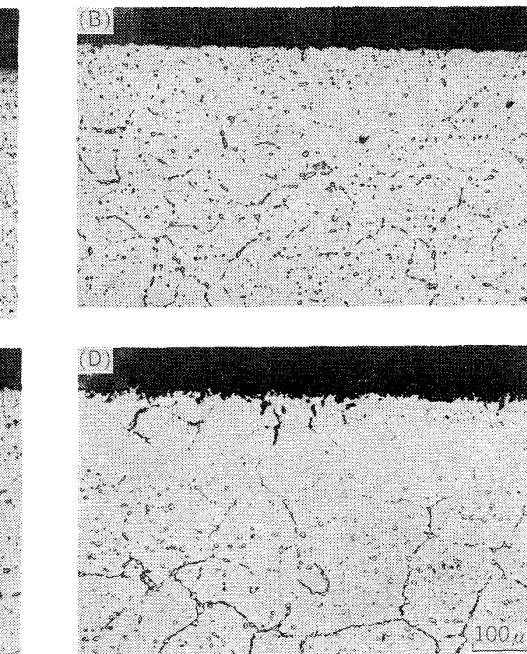


Fig. 9. Distribution of elements through gage section of a tensile specimen exposed to helium for 3000 h at 1000°C for Hastelloy X.



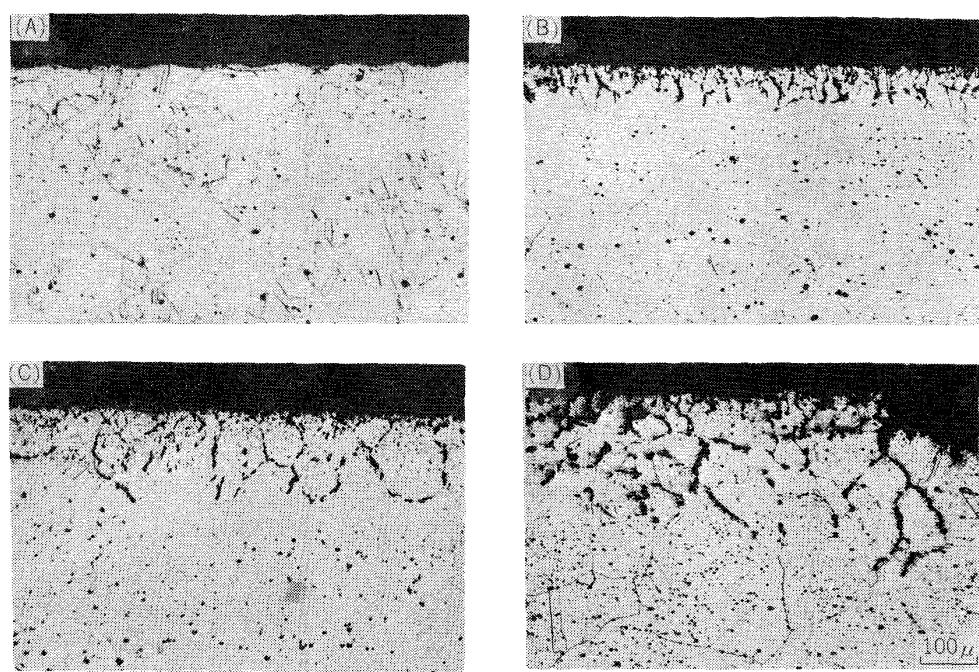


Photo. 2. Microstructure of longitudinal sections in tensile specimens on Incoloy 800.
 (A) Solution treated, (B) Exposed to He for 3000 h, (C) Exposed to He for 5000 h, (D) Exposed to Air for 3000 h. Exposure temperature is 1000°C.

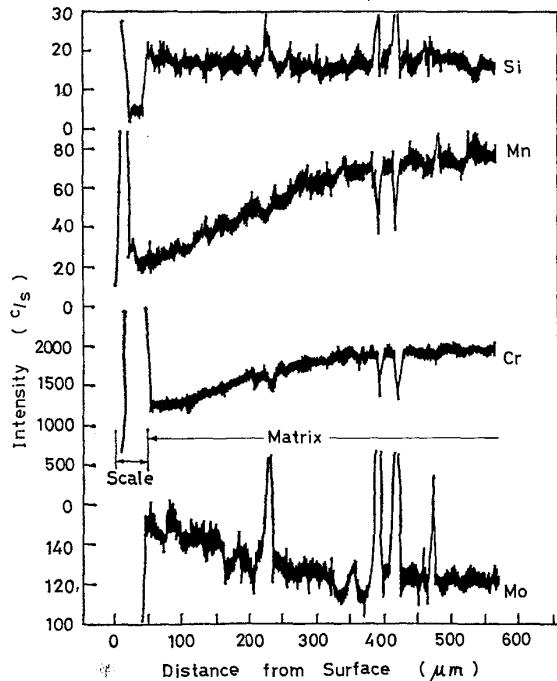


Fig. 10. Distribution of elements through gage section of a tensile specimen exposed to air for 3000 h at 1000°C for Hastelloy X.

の関係を示す。なお、酸化深さの測定は、腐食された引張試験片の断面を光学顕微鏡で観察して行ない、枯渇域の深さは、EPMA で得られた元素の分布をもとにして行なつた。

全面酸化量は両合金ともほぼ同じで、大気中では両合

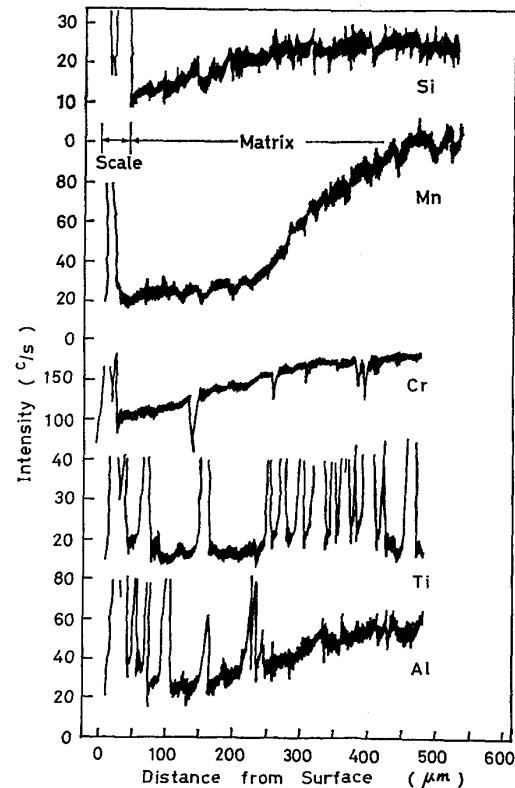


Fig. 11. Distribution of elements through gage section of a tensile specimen exposed to helium for 3000 h at 1000°C for Incoloy 800.

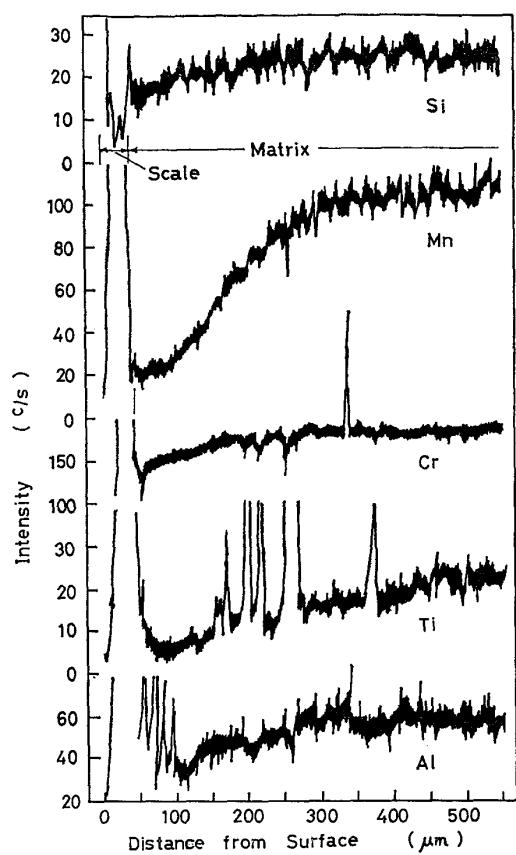


Fig. 12. Distribution of elements through gage section of a tensile specimen exposed to air for 3000 h at 1000°C for Incoloy 800.

金ともヘリウム中の約5倍である。この結果の中でハスティロイXについては、新藤、近藤⁸⁾の結果と同じ傾向である。粒界酸化の最大深さは、ハスティロイXがインコロイ800よりも小さく、ヘリウム中の3000hと5000hとではほとんど変わらない。一方、インコロイ800のヘリウム中の最大深さは、時間の経過とともに増加している。大気中の粒界酸化の最大深さは、両合金ともヘリウム中より大きく、3000hで比較すると、ハスティロイXで14倍、インコロイ800で3倍弱となっている。

枯渇域の深さは、腐食時間、雰囲気の相違によらず、インコロイ800がハスティロイXよりも100μ深い。

3.4 引張試験後の試験片断面の様相

Photo. 3に、インコロイ800の1000°Cで3000h時効および腐食した試験片の引張試験後の断面マクロ組織を示す。

常温では、腐食した試験片の表面からき裂が発生しており、最大の深さはヘリウム中腐食材で約150μ、大気中腐食材で約550μで、これらのき裂深さはFig. 13に示した粒界酸化の深さよりもわずかに大きい。

1000°Cでは、腐食材の表面き裂は粒界酸化の深さよ

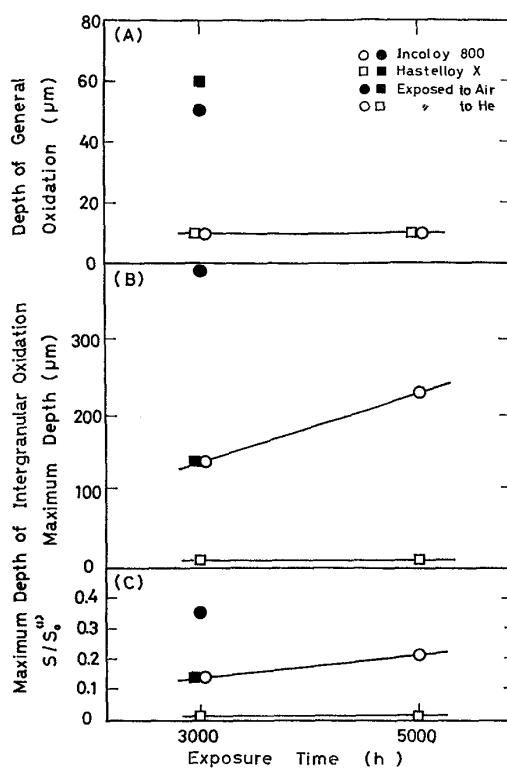


Fig. 13. Relation between depth of oxidation and exposure time. (1) Ratio of area from surface to maximum depth of local oxidation, to cross sectional area of specimens.

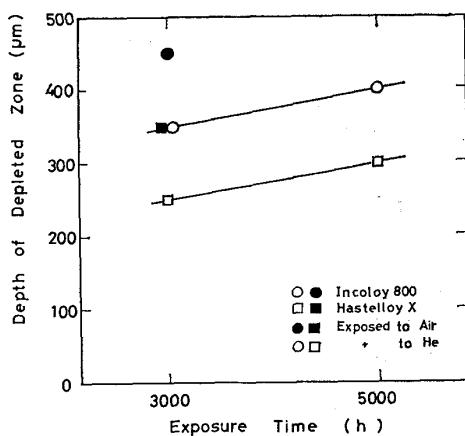


Fig. 14. Relation between depth of depleted zone and exposure time.

りも深く、特に、大気中の腐食材では粒界酸化された粒界のき裂と試験中に形成された内部のき裂とがつながつて深いき裂を形成している。

4. 考察

4.1 腐食による引張特性の変化と表面層との関係

Fig. 5およびFig. 6に示したように、ハスティロイXでは腐食によつて引張強さおよび絞りはほとんど低下しないのに対し、インコロイ800では雰囲気の相違によつ

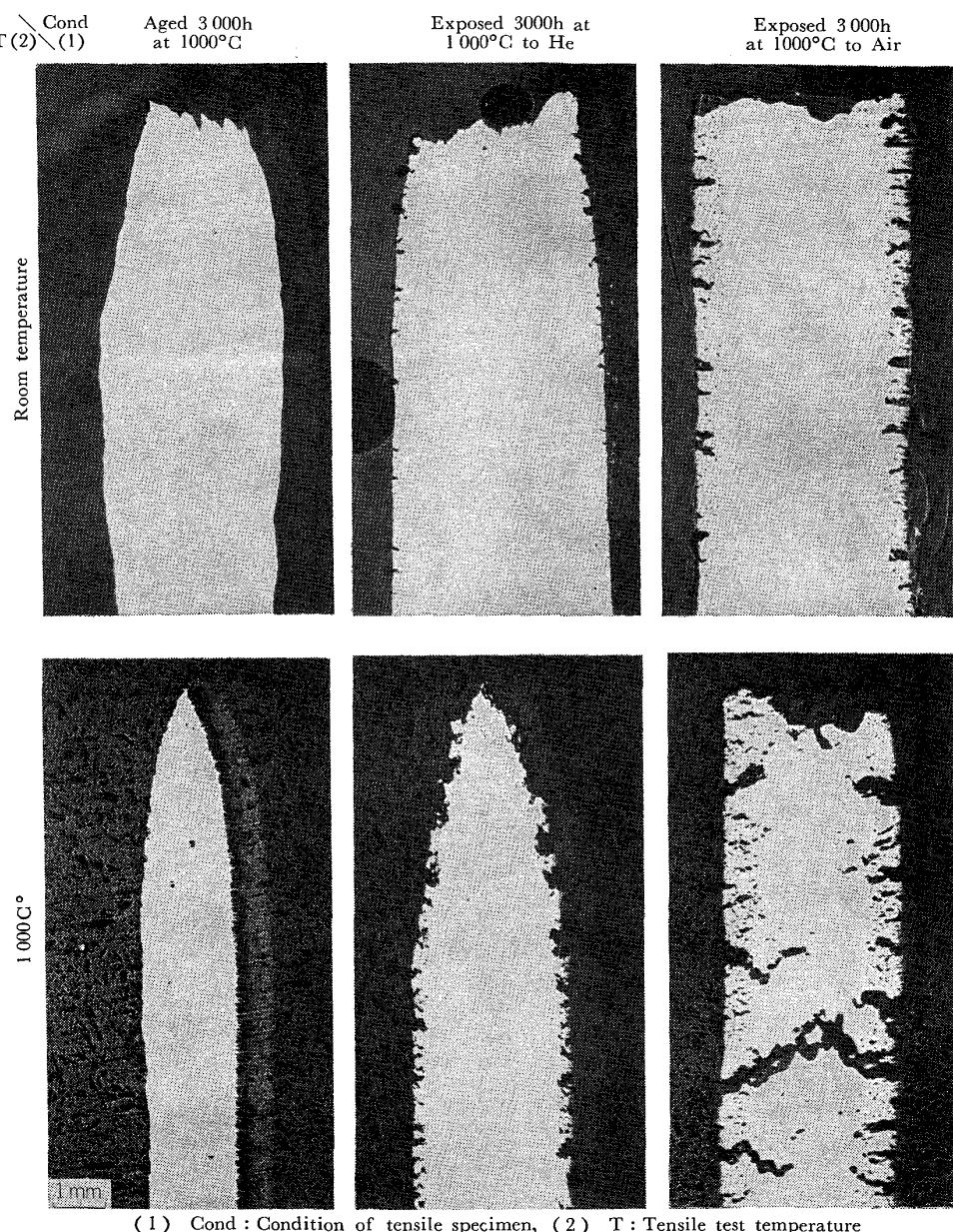


Photo. 3. Macrostructures through gage section of aged and exposed specimens after tensile test for Incoloy 800.

て腐食材の引張強さおよび絞りの低下の傾向が異なり、特に、大気中での低下が大きい。このような腐食材の引張特性の変化に影響を及ぼす因子としては、(1)全面腐食、(2)粒界酸化、(3)表面付近での元素の枯渇、(4)腐食雰囲気と材料の反応による析出物の形成、などが考えられる。

全面腐食については、Fig. 13 に示したように、ヘリウム中、大気中のいずれにおいても、両合金の腐食量に差がないことから、腐食材の引張特性の変化に影響を及ぼす因子とはならないと考えられる。また、枯渇域の形成については、Fig. 14 に示したように、インコロイ 800 のヘリウム中腐食材で 350μ に達しているのに対し、大

気中腐食材ではこれよりわずかに深い 450μ までしか達しておらず、 100μ の深さの相違が大気中腐食材の強度と延性で著しい低下をもたらすとは考え難い。したがつて、枯渇域の形成が腐食材の引張特性の変化に大きな影響を及ぼすとは考えられない。粒界酸化については、Fig. 13 に示したように、インコロイ 800 の大気中腐食材が特に粒界酸化の最大深さが大きく、このことが大気中腐食材の引張強さおよび絞りの低下に対応しており、腐食材の引張特性の変化に影響を及ぼす因子として大きいと考えられる。

以上述べたように、腐食による引張特性の変化を及ぼす因子の中で、試験片の表面層と関係した(1)～(3)

の中で、粒界酸化が最も大きな因子と考えられる。そこで、Fig. 13(c)に示した粒界酸化領域の占める面積の全面積に対する比(S/S_0)と、腐食材の時効材に対する強度比(σ/σ_{age})との関係をFig. 15に示した。このような整理法をすると、強度比は材料の違いによる差がなく、常温と 650°C 、および 800°C と 1000°C の2つの曲線上にほぼのる。腐食の引張特性に及ぼす影響は、腐食雰囲気、時間、引張試験温度などにより変化するので、引張試験結果を設計に適用するためにはデータを簡単な方法で整理する必要があるが、このような図による表現も1つの方法と考えられる。また、腐食環境下の高温データから設計データを算定する場合に、試験片状の効果がよく問題になるが、そのような場合、上記のように粒界酸化の面積比によって整理し、算定の基礎データとすることも一方法と考えられる。

因子の中の(4)については、インコロイ800の大気中腐食材の常温および 650°C で破面上に板状の析出物が個々のディンプルの中にみられ、この析出物が強度に影響を及ぼしていると考えられる。この析出物は、EPMAによりTi(C, N)と考えられ、CHAKU⁹がU-700合金の大気中のクリープにおいて考察しているように、結晶粒界に沿つて窒素が拡散した結果形成されたものと考えられる。また、Cについては、この材料のみが

表面付近でCの増加がみられたことより、この現象と関連していると考えられるが、Cの増加の原因については明らかでない。

4.2 表面での粒界酸化の引張特性に及ぼす影響

Fig. 7およびFig. 8に示したように、インコロイ800の時効材と大気中腐食材では変形挙動あるいは破壊挙動が異なる。

常温では時効材は、最大応力までは加工硬化により応力が増加し、最大応力を超えるとネッキングと粒内炭化物を起点としたボイドの発生により有効断面積が減少し急激に応力が低下して破断に至ると考えられる。一方、大気中腐食材では、最大応力までの加工硬化による応力の増加は、時効材よりも小さい。また、腐食材は最大応力を超えて応力が急激に低下し始めるひずみ量が小さい。この大気中腐食材の早期の破断の原因としては、粒界酸化の影響、およびTi(C, N)の生成の影響が考えられる。Photo. 3に示したように、表面の酸化された粒界からのき裂の深さが粒界酸化の最大深さよりもわずかに深いだけであることより、粒界酸化の破断に及ぼす影響は少ないと考えられる。破面の観察結果では腐食材も時効材も破壊はディンプルを呈する粒内破壊であった。このような粒内でのボイドは、粒界破壊である酸化された粒界でのき裂と結びつきにくいために、粒界酸化の破断への影響が少ないと考えられる。両材の破面上のディンプルを比較すると、腐食材ではディンプルの数が時効材よりも多く、板状のTi(C, N)が個々のディンプル中に認められたことより考えて、Ti(C, N)の生成が変形に伴う粒内でのボイドの生成を促進させ、これが大気中腐食材の早期の破断の主な原因となつたと考えられる。

1000°C では、時効材がディンプルを呈する粒内破壊であるのに対して大気中腐食材は粒界破壊であった。時効材では、ひずみ量が20%を超えるあたりから、ネッキングとボイドの発生による有効断面積の減少により応力が低下して破断に至ると考えられる。一方、大気中腐食材では、ひずみ量が35%での腐食材の応力は時効材の約75%であり、これは健全部の断面積比65%[(1 - S/S_0) × 100]にほぼ等しいことから、ひずみ量が約3%での最大応力から35%付近までの応力低下は表面の酸化された粒界でのき裂の発生によるものと考えられる。ひずみ量が35%付近を超えてからは、Photo. 3で大気中腐食材は表面から深いき裂が多数みられることより、表面での酸化された粒界のき裂が起点となつて、粒界に沿つて試験片内部方向に急激に伝播し破断に至つたものと考えられる。

以上のように、大気中腐食材は、 1000°C では表面で

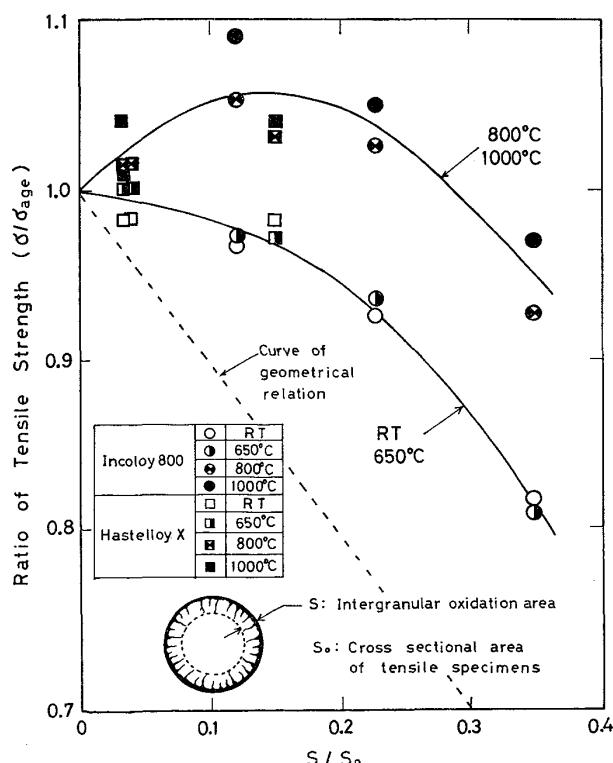


Fig. 15. Effect of intergranular oxidation on strength ratio.

の腐食された粒界で発生したき裂が粒界破壊の起点となつて破断を早めるが、これの常温で破断に及ぼす影響は小さく、むしろ粒内に析出した Ti (C, N) でのボイドの発生の影響が大きいと考えられる。したがつて、延性はその低下機構は低温と高温で異なるが、Fig. 6 に示したようにいずれも大気中腐食により低下する。しかしながら引張強さは、低温での加工硬化が高温よりも大きいので、Fig. 5 あるいは、Fig. 15 に示したように、低温側の方が腐食材の低下が大きいと考えられる。

また、Fig. 15 より、800°C, 1000°C では、 S/S_0 が 0.3 付近までは腐食による強度低下は認められずむしろわずかに強化されている。美野ら¹⁰⁾の Inconel 617 合金の 1000°C におけるクリープ試験結果では、表面から 200μ ($S/S_0=0.13$) のき裂が発生した大気中のものは、き裂の認められない真空中のものに対して強度の低下が認められなかつたとしている。この結果と本研究の結果とから、粒界酸化があつたとしても、その面積比が小さい場合には、強度に対する影響は現われないものと考えることができる。

5. 結 論

Fe 基合金インコロイ 800 と Ni 基合金ハステロイ X とを、VHTR 近似ヘリウムガス中および大気中において、1000°C で 5000 h まで腐食させ、室温から 1000°C までの引張試験を行なつた。同時に、同じ温度で同じ時間時効させたものの引張試験を行なつて時効材と腐食材の引張特性を比較し、引張特性に及ぼす腐食の影響を検討した。得られた結論を以下に示す。

(1) ハステロイ X では、ヘリウム中腐食材も大気中腐食材も、時効材に比べて強度低下はなかつた。

(2) インコロイ 800 では、ヘリウム中腐食材は時効材に比べて強度低下はみられなかつたが、大気中腐食材は強度低下が大きく、特に、室温、650°C の低温側で著しかつた。

(3) 腐食材の強度低下に及ぼす因子としては粒界酸化が大きいと考えられ、時効材に対する比と粒界酸化量との関係を図示すると、両合金とも、低温側と高温側の 2 つの曲線上にのる。

(4) ハステロイ X の延性は、時効材、腐食材とも低温側での低下が著しく、溶体化処理材にみられる延性の最小値を示す中間温度は存在しない。一方、インコロイ 800 の時効材、腐食材はすべての温度にわたり延性が低下し、延性の最小値を示す中間温度が存在する。

終りに、本研究を行なうにあたり御指導をいただきました、大阪大学工学部福迫達一教授、および当研究室の喜多 清博士、清重正典氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 井崎 隆、中井保夫、清水茂樹、村上孝士: FAPIG, 79 (1975), p. 32
- 2) 日本学術振興会、第 122-123 委員会合同高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書(第 2 集), 昭和 49 年 3 月
- 3) R. HUDDLE: OECD High Temperature Reactor Project(Dragon), Paper 17, (1971), July
- 4) 村瀬宏一、藤岡順三、喜多 清、清水茂樹: 日本原子力学会誌, 18 (1976), p. 641
- 5) 木内 清、中島 甫、近藤達男: 学振 123 委員会研究報告, 17 (1976), p. 307
- 6) Y. Hosoi and S. ABE: Met. Trans., 6A (1975), p. 117
- 7) N. E. BAKER and J. W. WUNDERLICH: "Exposure of HTGR Candidate Core Plate and Thermal Insulation Metals to Impure Helium at 1650°F to 1850°F for 3000 Hours", Informal AEC Research and Development, Dec. 29, 1966
- 8) 新藤雅美、近藤達男: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1540
- 9) P. N. CHAKU and C. J. McMAHON, Jr.: Met. Trans., 5 (1974), p. 441
- 10) 美野和明、大友 晃、雜賀喜規: 第 14 回高温強度シンポジウム前刷集, 日本材料学会, (1976. 7), 京都, p. 68