

石川島播磨重工業(株)
技術研究所

○美野和明
大友 暁

山本義和
難賀泰規

1 緒言

耐熱合金のクリープ強さが弱酸化性ガス中で大気中と比べて低下するという問題は高温ヘリウム熱交換器用構造材料の研究において重要なテーマになっている。弱酸化性ガス中での異常な脱炭現象が強度低下の要因の一つとして、重要視されているが、実例はInconel 617に限られており、十分でない。また、このような低酸化ポテンシアル雰囲気中での脱炭現象については合金の化学組成および試験雰囲気中の酸化ポテンシアルにより脱炭速度が変わることば知られているが、十分に理解されていない。著者らはInconel 617で認められる脱炭に伴うクリープ強さの低下や他の合金でもおこることを知るため、Hastelloy Xおよび国産の耐熱合金であるSSS113Mを試験材として選べ、不純物(主に酸素)を含むヘリウム中および真空中でクリープ試験を行った。本報告ではまず、クリープ試験の結果を示す。さらに、この結果と関連して行った不純ヘリウム中および真空中での表1に示す4合金の加熱実験で興味深い2〜3の事実が観察されたので報告する。なお、表1の中でMod. IN 617は市販のInconel 617からAl、Tiを除いたものである。

2 弱酸化性雰囲気中でのクリープ強さの低下——脱炭を伴ったケース

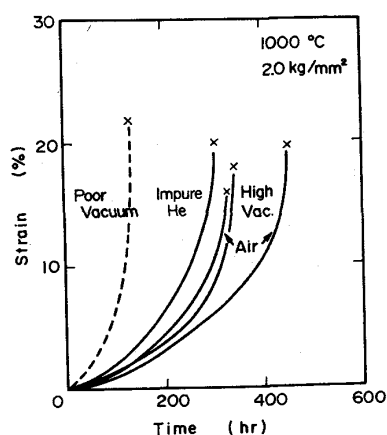
化学組成が表1に示されたHastelloy XおよびSSS113Mを大気中、真空中および市販のヘリウムガス(99.995%純度)中でクリープ試験し、得た結果を図1に示す。大気中と比べ、クリープ曲線が破線と示された雰囲気中ではクリープ強さが低下している。実線と示した雰囲気中では脱炭は無視できるのに対して、破線の雰囲気中ではいずれも顕著な脱炭現象が認められており、クリープ強さの低下と脱炭の両方に良い相関が見

られている。

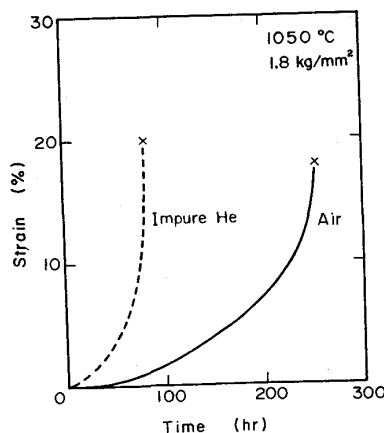
図2は市販の不純ヘリウム中

表1. 試験材の化学組成 (wt%)

Alloy	C	Si	Mn	Al	Ti	Cr	Co	Mo	W	Fe	Ni
Inconel 617	0.069	0.19	0.05	0.72	0.57	20.31	11.71	8.64	-	1.02	Bal.
Mod. IN 617	0.058	0.12	0.03	tr	tr	21.63	12.69	9.20	-	-	Bal.
Hastelloy X	0.07	0.35	0.84	tr	tr	22.09	0.08	9.08	0.46	18.17	Bal.
SSS 113M	0.045	0.01	0.00	-	0.36	21.90	-	-	17.87	0.27	Bal.



(i) Hastelloy X



(ii) SSS 113M

図1 大気中と弱酸化性雰囲気中でのクリープ曲線の比較(破線と示すものは脱炭が認められた)

でのクリープ強さの低下も Inconel 617 と Hastelloy X について示したものである。Inconel 617 は 900℃ 以上で脱炭が起り、1000℃ では著しい。一方同じ雰囲気でも Hastelloy X では 1000℃ で脱炭が観察されず、1050℃ で脱炭が認められた。大気中データの一部は破断時間で2倍のばらつきがあるが、統計的に判断すると脱炭に伴って 1050℃ での破断時間は $\frac{1}{3}$ ～ $\frac{1}{2}$ に低下している。

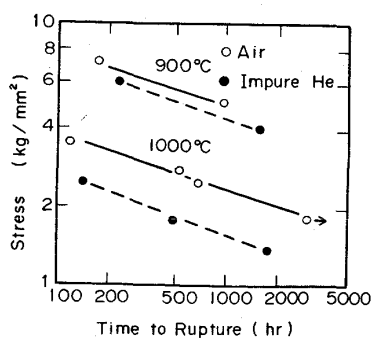
これらの結果は弱酸化性雰囲気中での異常な脱炭が本実験合金のすべてにおいてクリープ強さの低下要因となることを示すものである。

3 弱酸化性雰囲気中での高温加熱による脱炭

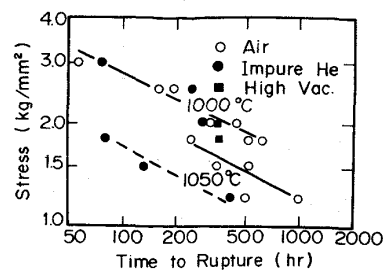
3.1 不純ヘリウムガス中での加熱

表1で示した4合金の棒状試験片(6φ×152, mm)を市販の99.995%純度(酸化性の不純物がスレシで数ppmのO₂, H₂O, CO₂を含む)のヘリウム中および大気中で加熱し、微細な炭化物が脱炭のために認められない領域の深さを計測した。表2に粗大な炭化物の残留を無視して計測した結果を示す。クリープ試験と同様、1000℃のヘリウム中でHastelloy Xは脱炭せず、Inconel 617は脱炭している。酸化ポテンシャルをやや高くするため、押気試験でリークが認められる試験機を用いて加熱すると、表2に示すように、加熱時間が20hでは同様の傾向を示すが、200hではすべての合金で大気中と比べて著しい脱炭が認められる。従って、合金間の脱炭速度の差を例えば合金中の炭素活量、炭化物の種類だけでは説明できない。

写真1は20h加熱の場合について酸化層と脱炭のようすを示したものである。SSS113Mは他の合金より酸化膜が厚く、はく離された部分も少ない。酸化膜を脱炭に対する保護膜と考えると、SSS113Mが他の合金より脱炭速度が小さい理由を酸化膜の厚さで説明できる。しかし Hastelloy X は Mod. IN 617 と比べ、表



(i) Inconel 617



(ii) Hastelloy X

図2. 市販の99.995%ヘリウムガス中での脱炭に伴って起るクリープ破断強さの低下

表2. 1000℃の不純ヘリウムガス中および大気中での加熱で生じた脱炭領域の深さ

Atmosphere	Time(hr)	Depth of Carbide Penetration* (mm)			
		Inconel 617	Mod. IN 617	Hastelloy X	SSS 113M
99.995% He	200	1	1.2	~0	~0
99.995% He	20	0.3	0.4	~0	~0
with leakages	200	0.8	1.2	0.6	0.3
Air	200	0.08	0.07	0.07	0.06

*粗大な炭化物は除く

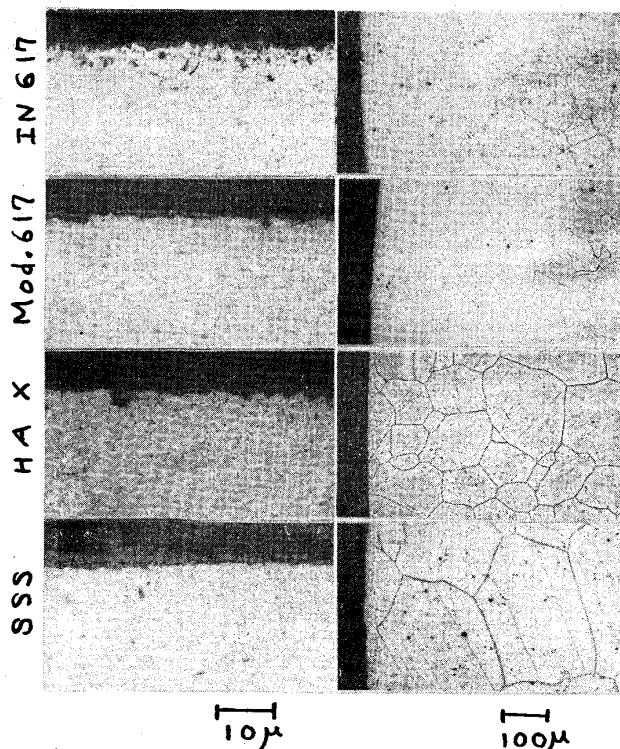


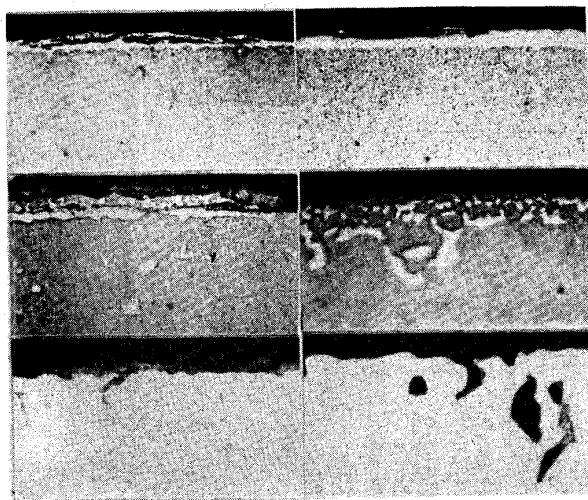
写真1. 1000℃の不純ヘリウムガス中で20hr加熱した試料の酸化層と脱炭のようす(リークのある試験機で加熱)

面の酸化色がともに緑色で、酸化膜の厚さに差は見られず、脱炭速度が低い理由を説明できない。図3は同じ不純ヘリウムガス雰囲気中で200hr加熱した試料の酸化層をX線マイクロアナライザーで分析した結果である。なお、Hastelloy Xの酸化層で図3に示した以外にMnの偏析があつたほかは、他の元素の外部酸化層への偏析は特に認められなかった。図では示さなかった。SSS 113Mの酸化層が厚いのはCrのほか外部酸化層の形成元素であるTiが含まれているためであろう。Inconel 617もTiを含むが内部酸化を起すAlを含んでいるためTiの効果は認められない。

写真2はHastelloy Xについて脱炭が認められた試料（リークを伴う試験機中で加熱）と脱炭しなかった試料の表面近傍の組織を比較したものである。脱炭しなかった試料で酸化層と合金の界面に炭化物の偏析がある以外は顕著な差は認められない。X線マイクロアナライザーで酸化層の元素分析を行ったが、脱炭試料がCr、Mnの酸化膜がやや厚いというほかは何う差も見えなかった。

3.2 連続的に真空排気した雰囲気中での加熱

油拡散およびメカニカルポンプを備えた排気装置を用いて、1050°Cの真空中で200hr加熱し、3.1と同様に脱炭領域の深さを測定した。表3に示す



Inconel 617

Mod. IN 617

写真3 1050°Cの真空中で200hr加熱後の顕微鏡組織（排気系は上から下の順にそれぞれ、D&F、F、リークの若いD&F）

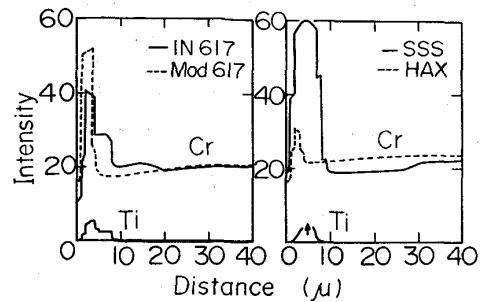
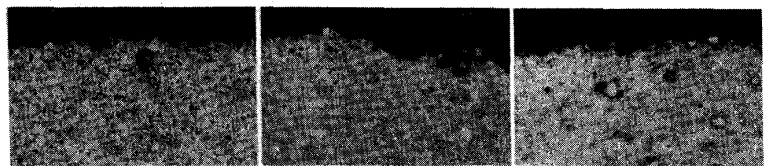


図3. X線マイクロアナライザーによる酸化層の分析。1000°Cの不純ヘリウムガス中で200hr加熱



(i) 脱炭 (0.6 mm)

(ii) 脱炭しなかった試料

10 μm

写真2. Hastelloy Xの脱炭試料と非脱炭試料における酸化層の比較（左端は真中のエッチング後の組織）

表3 1050°Cの真空中で加熱した場合の脱炭領域の深さ (200hr)

Evacuation System (Diff. pump) (Total mech. pump)	Depth of Carbide Deviation* (mm)			
	Inconel 617	Mod. IN 617	Hastelloy X	SSS 113M
D&F, 2×10^{-5} Torr	~0	~0	~0	~0
F, 1×10^{-3} Torr	~0	~0	0.5	2
D&F with leakage 1×10^{-3} Torr	>5	0.5	0.7	2.5

ように、油拡散ポンプを用いた 2×10^{-5} Torr の高真空中では脱炭が起らないが、メカニカルポンプだけを用いた 1×10^{-3} Torr の真空中ではInconel 617を除いてすべて脱炭している。また、リークがある系で加熱した場合は、4合金すべてにおいて脱炭が認められている。これらの実験結果のうち主として対照的な挙動が見られた、Inconel 617およびAl、Tiを除いたMod. IN 617と比較しながら検討する。

写真3にInconel 617とMod. IN 617の表面近傍の写真を示す。Inconel 617の試料表面をX線回折した結果、 2×10^{-5} Torrの真空中加熱ではM23C6、 1×10^{-3} TorrではMoCが観察された。したがって、写真3に見られる表面近傍の白色の層や塊状のものは炭化物と断定で

きる。 1×10^{-3} Torr の真空中で脱炭が認められた Hastelloy X および SSS113M でも Mod. IN 617 と同様に白い塊状のもの（炭化物）が観察された。1mm オーダーの脱炭が起こっているのに、表面近傍に多数の粗大炭化物が存在している理由が明らかでない。 2×10^{-5} Torr の真空中で加熱した Inconel 617 では層状の炭化物が見られ、浸炭されているのがわかる。排気装置に使われている油がその源と考える。リークが著しい真空中では、表面近傍でのこのような炭化物の存在は認められない。Inconel 617 では表面酸化物以外に内部酸化物、他の合金のうち特に Mod. IN 617 および Hastelloy X では表面近傍に多数の空洞が見られた。

メカニカルポンプによる 1×10^{-3} Torr の真空中で Inconel 617^(注) 脱炭が全く見られず、Al、Ti を除いた Mod. IN 617 では3mm以上の深さまで脱炭している。両合金は Al、Ti の含有量以外に有意差がないことから、Inconel 617 は Al、Ti により脱炭が阻止されていると考える。図4に示すX線マイクロアナライザーによる観察でも事実、表面近傍で Al、Ti の酸化物によるピークが認められる。一方 Mod. IN 617 では酸化物によるピークが全く見られず走査電顕による観察でも表面に酸化物は認められない。Al、Ti が脱炭を阻止する機構は明らかでないが、Al、Ti 酸化物を不純ヘリウム中の場合で考えたような Cr 酸化物による保護膜の代替として考えられよう。なお、Ti のみを含む SSS113M では Ti 酸化物によるピークが認められず著しく脱炭しており Ti だけでは脱炭の阻止に有効でない。リークが著しい真空中で加熱した場合、Al や Ti を含まない Mod. IN 617 や Hastelloy X では粒界に空洞が生じ表面近傍に脱クロム層が見られており、顕著な Cr の酸化が起こったと推定される。これらの合金が他の合金より脱炭が少なのは表面近傍での合金組成の変化によると思われるが明らかではない。

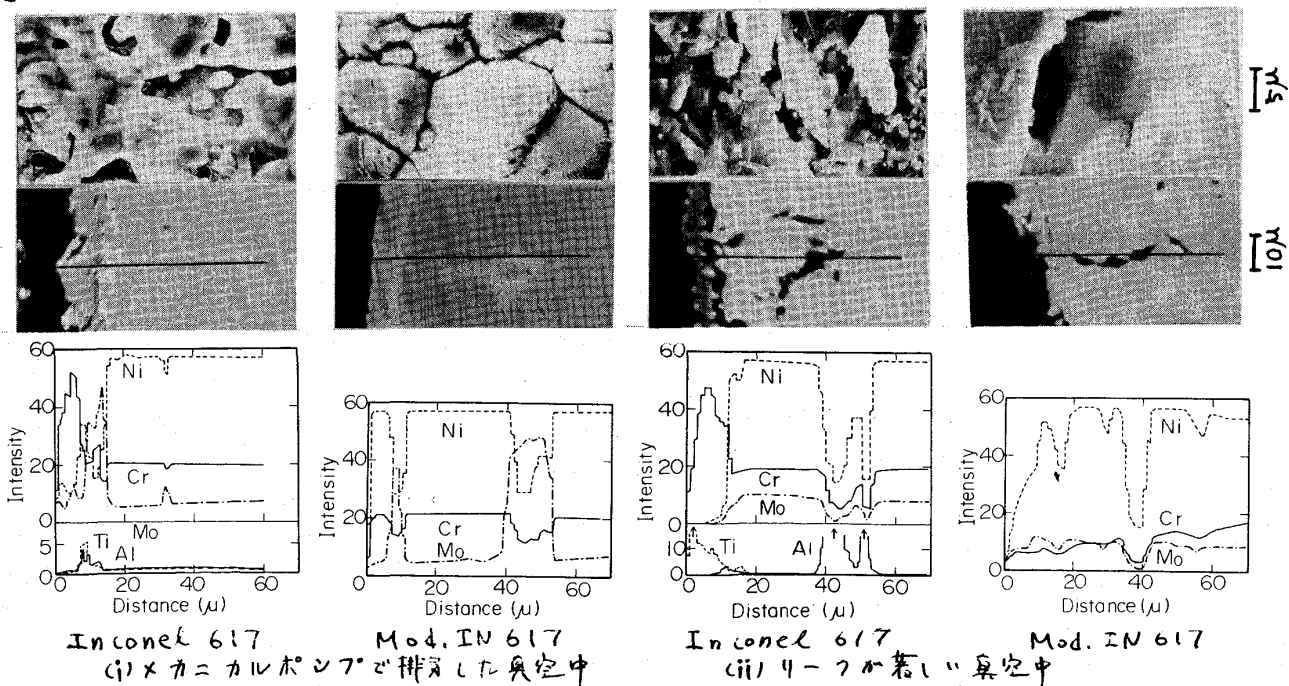


図4. 真空中加熱時の走査電顕及びX線マイクロアナライザーによる観察

4. 結言

弱酸性雰囲気中での異常な脱炭現象がクリープ強度の低下原因になることと3種類のNi基耐熱合金を示し、その重要性を確認した。さらに、種々の雰囲気中での脱炭速度におよぼす Al、Ti の影響に関するところの知見を得た。脱炭速度と合金の化学組成の関係を明らかにする研究が今後、望まれる。最後に、この合金を提供された日立金属（株）の渡辺力蔵氏に感謝します。