

ガスタービン燃焼器用材料Hastelloy Xの析出形態，機械的性質に及ぼす長時間時効の影響

吉岡 洋明*・斉藤 大蔵*・藤山 一成*・岡部 永年*・中村 新一*

Effect of Long Term Exposure on Mechanical Properties
and Precipitation Behaviors of Hastelloy X for Gas Turbine Combustor

Yomei YOSHIOKA, Daizo SAITO, Kazunari FUJIYAMA, Nagatoshi OKABE and Shinichi NAKAMURA

Synopsis : Transition pieces of Hastelloy X in gas turbine combustor were suffered significant creep deflection due to material degradation during the operations. Specimens of Hastelloy X were aged up to 10000h in the temperature range of 750–900°C. By using these prior-aged specimens, metallurgical observations and short term creep tests at 850°C under the stresses of 78.5 and 49 MPa were carried out to evaluate the degree of degradation, and precipitation behaviors were quantitatively analyzed by using the image analyzer. The density of precipitates, the grain boundary coverage ratio, and volume fraction of precipitates unexpectedly become larger with increasing the aging time. Increases of tensile strength, 0.2% proof stress, and hardness at room temperature were interpreted by the increase in the density of precipitates. But the precipitates, which commonly exert as strengtheners, exerted inversely to the creep resistance. This phenomenon was figured out due to the precipitation of Mo-rich μ -phase in the grains, which reduced the Mo concentration in the matrix and reduced the solid-solution strengthening effect.

Key words : Ni-base alloy ; Hastelloy X ; gas turbine combustor ; aging ; precipitation ; creep ; phase analysis ; degradation ; μ -phase.

1. 緒言

Hastelloy Xは優れた耐酸化性、成形性および高温強度を有することから、ガスタービンの燃焼器用材料として広く用いられている。この燃焼器は、燃焼ガスを発生させる燃焼器ライナーおよび燃焼ガスをタービン部に導くトランジションピースから構成されるが、特にトランジションピースは直接ガスに曝されるにもかかわらず冷却構造を採りにくいことから、特に近年の燃焼ガスの高温化に伴い、運転中に生ずる材質劣化による種々の問題が生じている。クリープ変形はその中の重要な問題の一つであり、その変形量は運転と共に加速する傾向がみられている¹⁾。

ここでは、燃焼器の保守管理用劣化損傷予測システムの開発の一貫として、Hastelloy X材の経年劣化挙動の解明を目的とし、Hastelloy Xの長時間時効材を実験室にて作製し、まず時効による析出挙動および機械的性質、特に高温でのクリープ抵抗の変化を調べ、両者の関連を検討する。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材

実験に供したHastelloy Xの化学組成をTable 1に示す。AMS55365の規格材を厚さ20mmの板に圧延し、1150°Cで50

Table 1. Chemical composition of Hastelloy X studied (mass%).

C	Cr	Mo	Fe	Co	W	Mn	Si	S	P	Ni
0.06	22.3	8.9	17.4	1.0	0.6	0.7	0.4	<0.1	0.01	Bal.

minの溶体化処理を施した後水冷し、以下に示す時効処理に供した。

時効処理は、実機の運転温度を考慮し、750, 800, 850, および900°Cの4温度とし、各温度で1000, 3000, 6000, および10000hの保持を行った後各種試験に供した。

2・2 実験方法

引張試験および硬さ計測は常温で、クリープ試験は、850°Cで49MPaと78.5MPaの2条件で行った。

引張およびクリープ試験片は平行部の直径が6 mm、標点間距離が30mmの丸棒試験片を用いた。

組織観察は、HNO₃、HCl、グリセリンを1：3：3の混合比で調合したエッチング液を用い、光学顕微鏡にて観察すると共に、画像処理装置を用い結晶粒界および粒内に析出した析出物の定量化を実施した。また、各時効による析出物の変化は、HCl、酒石酸、CH₃OHを10：1：89の混合比で調合した電解液中で0.06A/cm²の電流密度で4 h電解し抽出した残渣を用い、X線回折により同定を行い調査した。

組織観察には、エネルギー分散型X線検出装置付き透過電子顕微鏡を用いた。また、時効材の抽出残渣から析出物の成分分析も行った。

3. 実験結果

3・1 時効材の機械試験結果

常温の引張試験における引張強さ、0.2%耐力、破断伸びおよび絞りとき効時間との関係を、硬さ測定結果と併せてFig. 1に示す。いずれの時効温度においても1000hの時効で引張強さ、耐力、硬さは最大値を示し、3000h以後は、低下あるいは飽和する傾向を示す。これに対し、伸びおよび絞りは1000hの時効で大きく低下し、その低下量は時効温度が低いほど大きい。各時効材の850℃におけるクリープ試験結

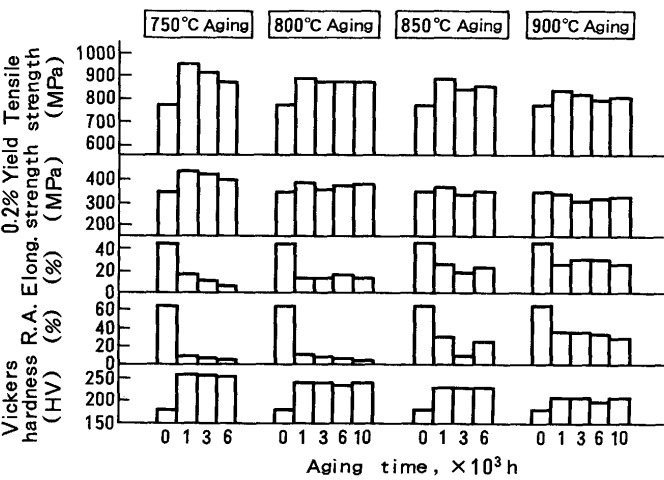


Fig. 1. Mechanical properties at room temperature of Hastelloy X aged at 750-900°C for 1000-10000h.

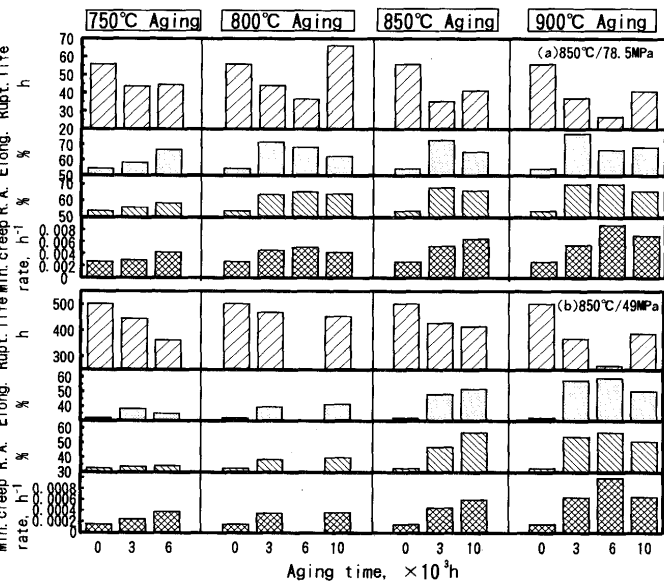


Fig. 2. Creep parameters tested at 850°C under the stresses of 78.5 and 49MPa in Hastelloy X aged at 750-900°C for 1000-10000h.

果をFig. 2に示す。常温での耐力および引張強さは時効により一時的に増加したが、クリープ破断寿命および最小クリープ速度は時効によってそれぞれ低下および増加を示す。しかし、これらの強度低下は6000hを超えると認められなくなり、10000hでは低下した強度の回復が生じている。なお、破断延性は時効により向上する。これは、49MPaと78.5MPaのいずれの試験条件においても同様である。

3・2 時効材の組織観察結果

固溶化材および時効材の光学顕微鏡観察組織をFig. 3に示す。Hastelloy Xは、固溶強化型合金であり、固溶化材(a)においては凝固時に晶出した未固溶の炭化物が結晶粒界上に若干認められる。850℃、1000hの時効で既に結晶粒内および粒界上に多量の析出相が観察され、これらは時効時間

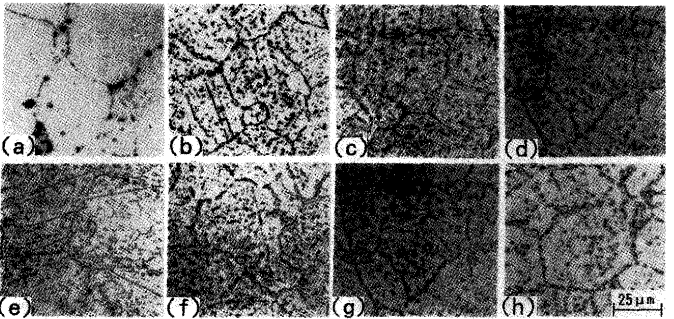


Fig. 3. Optical micrographs of Hastelloy X (a)-as-solution-treated and prior-aged at 850°C for (b)1000, (c)3000, (d)10000 h, furthermore prior-aged for 10000 h at (e)750, (f)800, (g)850 and (h)900°C.

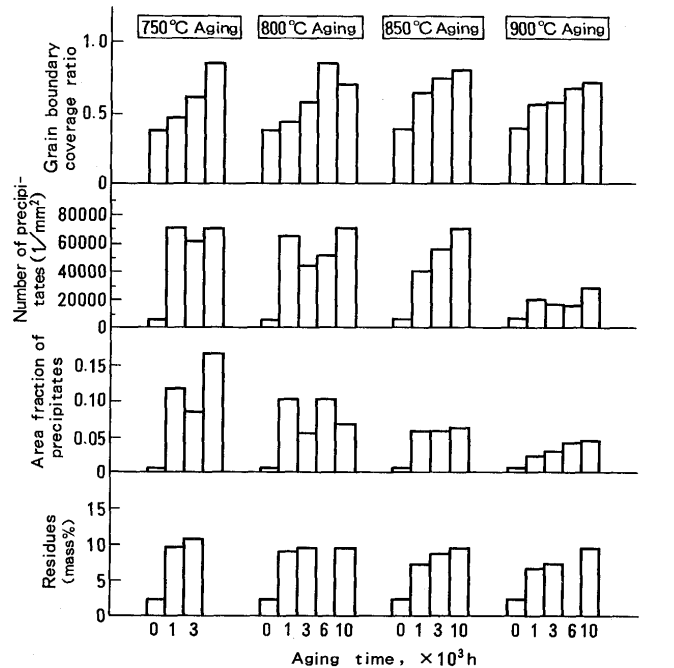


Fig. 4. Grain boundary coverage ratio, number of precipitates and area fraction of precipitates in Hastelloy X aged at 750-900°C for 1000-10000 h, accompanied with the mass percent of the extracted residues.

の増加に伴って凝集粗大化する。なお、粗大化の程度は、(d)～(h)の10000h時効材の比較から時効温度が高いほど顕著である。

画像処理装置を用い析出物の析出挙動を析出相による粒界被覆率（全粒界長さに対する析出物で覆われた粒界の長さの割合）、結晶粒内における析出物の析出密度および面積率を定量化し、残渣量と併せてFig. 4に示す。粒内の析出物は1000hの時効でそのほとんどの析出が生じており、以後徐々に増加するかあるいは飽和する傾向が、粒界被覆率は時効と共に単調に増加する傾向が認められた。

3・3 時効材の析出物の析出形態の変化

各時効材から電解抽出した残渣のX線回折結果をTable 2に示す。未時効状態では M_6C のみであったが、1000hの時効においては、900℃で M_6C と μ 相が、それ以外の温度では $M_{12}C$ と μ 相が検出され、時効時間と共に μ 相の回折ピークが強くなる傾向が認められた。

抽出残渣の化学分析結果をFig. 5に示す。時効による析出物中の元素の増加はMoが最も大きく、次いでCr、Feの順で

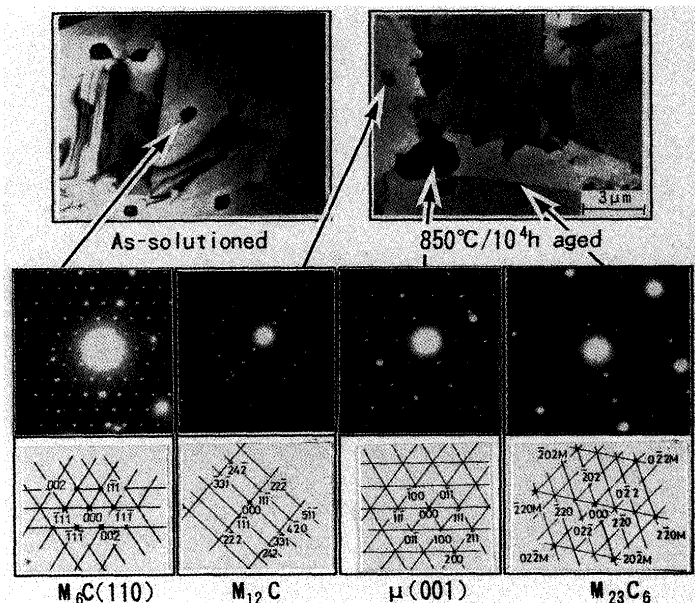


Fig. 6. Transmission electron micrographs and diffraction patterns of precipitates in Hastelloy X as-solution-treated and prior-aged at 850℃ for 10⁴h.

Table 3. EDX analysis on precipitates and matrix of Hastelloy X as-solution-treated and aged at 850℃ for 10000h.

		mass %			
		Ni	Cr	Mo	Fe
As-solutioned	matrix	49.3	22.0	11.1	17.5
	M_6C	18.5	13.1	62.2	6.2
850℃/10 ⁴ h aged	matrix	52.9	22.1	7.1	18.0
	$M_{12}C$	9.1	63.3	21.1	6.5
	μ	19.6	13.0	58.9	8.5

Table 2. X-ray diffraction test results of extracted residues of Hastelloy X aged at 750-900℃ for 1000-10000h.

	As	10 ³ h	3×10 ³ h	10 ⁴ h
750℃		$M_{12}C$ +++ μ + ($M_{23}C_6$)	$M_{12}C$ +++ μ + $M_{23}C_6$	—
800℃		$M_{12}C$ +++ μ + ($M_{23}C_6$)	$M_{12}C$ +++ μ ++ ($M_{23}C_6$)	$M_{12}C$ +++ μ +++ $M_{23}C_6$
850℃		$M_{12}C$ ++ μ +++ ($M_{23}C_6$)	$M_{12}C$ + μ +++ ($M_{23}C_6$)	$M_{12}C$ + μ +++ $M_{23}C_6$
900℃		M_6C +++ μ +++	M_6C +++ μ +++	M_6C +++ μ +++

++++ : Very strong intensity
+++ : Strong intensity
++ : Middle intensity
+ : Weak intensity
(+) : Very weak intensity

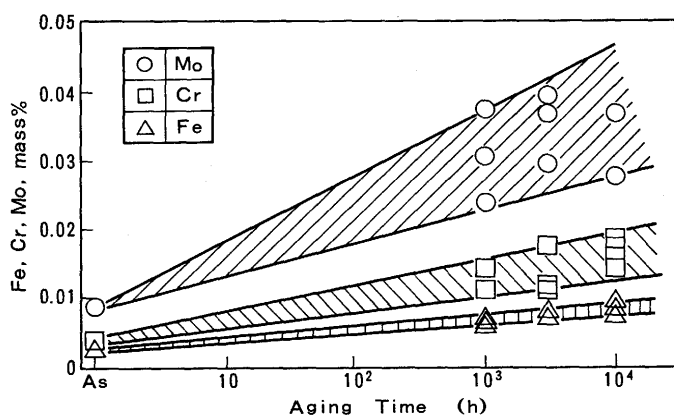


Fig. 5. Chemical compositions of extracted residues of Hastelloy X aged at 750-900℃ for 1000-10000 h.

あり、Co、W、Siについてはほとんど変化が認められなかった。

Fig. 6に未時効材および850℃、10000h時効材の透過電子顕微鏡による組織観察結果および析出物の電子線回折結果を示す。未時効状態で認められる球状の炭化物は、Moリッチな化合物であり、X線回折の結果 M_6C であった。時効材で認められる塊状の粗大な析出物の内、析出物中に線状欠陥の認められるものは μ 相、それよりも小さく、かつ線状欠陥のないものは $M_{12}C$ であった。この他、抽出残渣によるX線回折では検出されなかったが、双晶境界上に析出した微細な棒状の析出物は $M_{23}C_6$ であった。なお、Tawancyは760℃で8000hまでの時効処理材において σ 相の析出を認めている²⁾が、本実験に関する限り σ 相は検出されなかった。

EDXによる析出物およびマトリックスの元素分析結果をTable 3に示す。 $M_{12}C$ はCrリッチな、また、 μ 相および M_6C はMoリッチな析出物であった。ここでは、マトリックスの分析も行い、時効による含有元素の変化を調べた。この結果、850℃で10000hの時効により、Moの含有量は約4

mass%の低下が認められたのに対し、Ni, Cr, Feについては変化は認められなかった。

4. 考察

4・1 常温の機械的性質に及ぼす析出物の影響

Hastelloy Xは、未時効状態では析出物はほとんど認められず、強化機構としては固溶強化のみである。しかし、時効により金属間化合物であるμ相あるいはM₁₂C(900℃の時効ではM₆C)が析出するため、これによる析出強化が生じる。この強化機構としては、転位が析出物をCutして進むせん断モデルとby-passするOrowanのby-passモデルが考えられる。前者は析出物の粒径に、後者は粒子間距離の逆数と相関があることから、これらと強度との相関を検討した。

ここで、粒子間距離と析出密度とは

$$\lambda \propto 1/\sqrt{N}$$

λ：粒子間距離 (mm)
N：析出密度 (1/mm²)

の関係があることから、常温における硬さ、引張り強さおよび0.2%耐力と粒内析出物密度の平方根との関係を求めた。Fig. 7にその相関を示したが、析出物のサイズによらず強度と析出密度に良い相関が認められた。この結果、強化機構としてはOrowanのby-passモデルで説明でき、以下の相関式で示すことができた。

$$HV = HV_o + C_{HV}/\lambda = HV_o + C_{HV} N^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (1)$$
$$TS = TS_o + C_{TS}/\lambda = TS_o + C_{TS} N^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2)$$
$$PS = PS_o + C_{PS}/\lambda = PS_o + C_{PS} N^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、
N：粒内析出物密度 (個/mm²)
HV：ビッカース硬さ
TS：引張り強さ (MPa)
PS：0.2%耐力 (MPa)

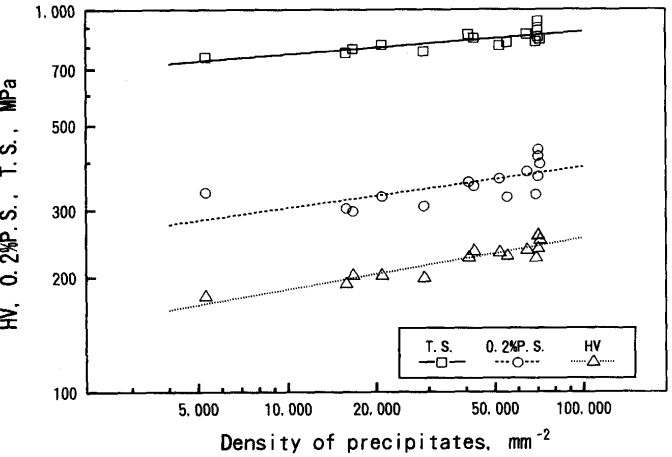


Fig. 7. Changes in the hardness, the tensile strength and the 0.2% proof stress in Hastelloy X.

Table 4. Material constants of the formula of hardness, tensile strength and 0.2% proof stress.

Vickers hardness	HV _o	151
	C _{HV}	0.350
Tensile strength	TS _o	706
	C _{TS}	0.611
0.2% proof stress	PS _o	259
	C _{PS}	0.452

HV_o, C_{HV}, TS_o, C_{TS}, PS_o, C_{PS}：材料定数
(1)(2)(3)式に用いた材料定数をTable 4に示す。

4・2 析出物のクリープ性質に及ぼす影響

常温の硬さ、引張り強さ、耐力は、時効と共に金属間化合物あるいは炭化物の析出による析出強化により増加した。ところが、各時効材の850℃のクリープにおいて最小クリープ速度は時効と共に速くなり、また、破断寿命は短くなる傾向を示した。クリープ強度に及ぼす析出物の効果としては、粒界析出による粒界変形抵抗の上昇³⁾と粒内析出による析出強化が考えられる。時効時間の増加により粒界被覆率は増加し、析出密度も高くなったため上記の二つの強化機構は何れも強化に寄与すると考えられる。しかし、本供試材に関しては、析出弱化の傾向を示した。ここでは、析出物と最小クリープ速度との相関を求めると共に、析出弱化を示す機構を考察する。

4・2・1 析出物と最小クリープ速度の相関

クリープ強度に及ぼす析出物の効果としては、粒界析出物は粒界被覆率で、粒内析出物はその体積率に着目し以下の検討を行った。

粒界析出物の効果は、松尾等がIN617材を用い粒界被覆率と最小クリープ速度の間に以下の関係があることを指摘している³⁾。

$$\dot{\epsilon}_m = (1 - \rho) \dot{\epsilon}_{m0} \dots\dots\dots (4)$$

ただし
ε̇_m：最小クリープ速度 (h⁻¹)
ε̇_{m0}：粒界被覆率0の場合の最小クリープ速度 (h⁻¹)
ρ：粒界被覆率

ここでは、この関係を利用し、粒内析出物の効果のみを見るために、ε̇_m/(1-ρ)と粒内析出物の体積率との相関を検討した。結果をFig. 8に示す。いずれのクリープ条件下においても、時効温度ごとに粒内析出物のクリープ速度と体積率に相関がみられており、体積率の2乗に比例して速くなる傾向を示した。これより、最小クリープ速度は各クリープ試験条件ごとに以下に示す2次式で示すことができた。

$$(\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_o)/(1 - \rho) = A(V - V_o)^2 \dots\dots\dots (5)$$

V_o, V：未時効材および時効材の粒内析出物の体積率
ε̇_o：未時効材の最小クリープ速度 (h⁻¹)

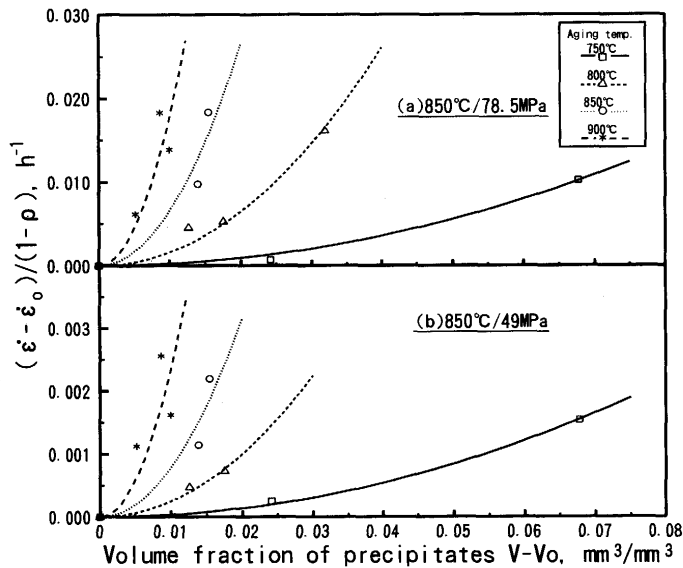


Fig. 8. Relationship between the minimum creep rate at 850°C under the stresses of (a)78.5MPa and (b)49MPa and the precipitates of Hastelloy X prior-aged at 750-900°C for 1000-10000 h.

この2次の項の係数Aを時効温度の逆数で整理したものをFig. 9に示す。両試験条件下で良い直線関係が得られており、最小クリープ速度は供試材の受ける時効温度Tに依存し、以下に示す式で表すことができた。

$$A = A_1 \exp(-Q_D/RT) \dots\dots\dots (6)$$

R: ガス定数 (8.31J/mol)

T: 時効温度 (K)

A_1, Q_D : 材料定数

これより、最小クリープ速度は、以下の式で表記できた。

$$\dot{\epsilon}_m = \dot{\epsilon}_0 + A_1 (1-\rho) (V-V_0)^2 \exp(-Q_D/kT) \dots\dots\dots (7)$$

ここで用いた材料定数をTable 5に示す。また、Fig.10に

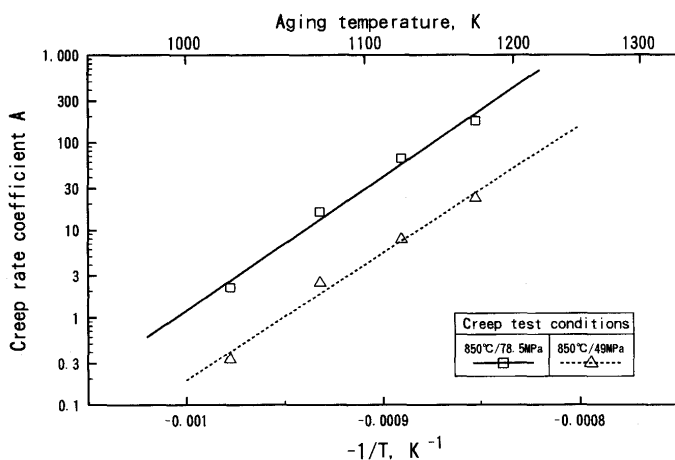


Fig. 9. Arrhenius plot of creep rate coefficient A at 850°C under the stresses of 78.5 and 49MPa of the Hastelloy X prior-aged at 750-900°C for 1000-10000 h.

Table 5. Material constants of the minimum creep rate formula.

Test conditions	V_0	$\dot{\epsilon}_0$ (h^{-1})	A_1	Q_D (kJ/mol/K)
850°C /78.5 MPa	0.000306	0.00278	2.19×10^{15}	292
850°C /49 MPa	0.000306	0.000161	6.50×10^{13}	278

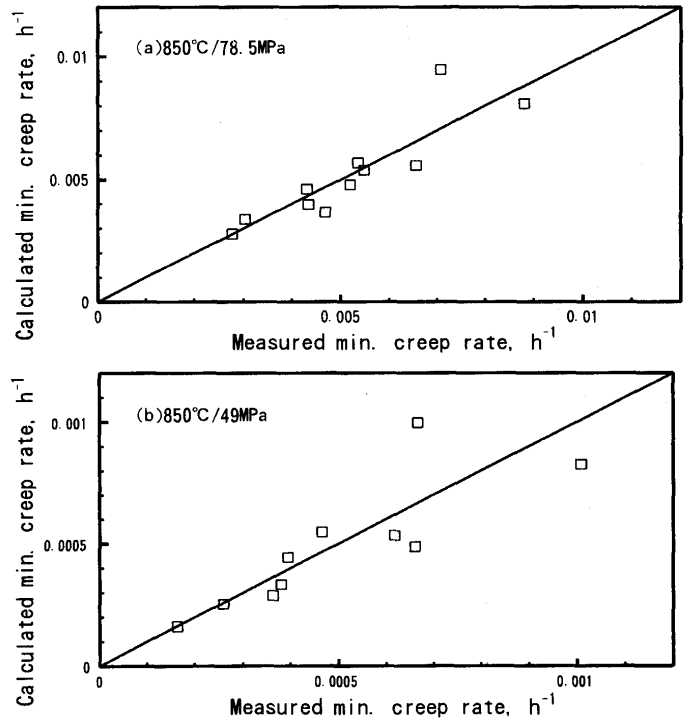


Fig. 10. Correlation between the calculated minimum creep rate and measured one at 850°C under the stresses of (a)78.5 and (b)49MPa of Hastelloy X aged at 750-900°C.

本式を用い求めた最小クリープ速度と試験結果との相関を示したが、極めて良い相関を示した。

4・2・2 析出弱化のメカニズム

(7)式より、粒内析出物の析出量とクリープ強度が極めて強い相関関係があることがわかる。通常、析出は強化に寄与すると考えられており、本結果においても常温の強度は析出強化を示したが、850°Cで行ったクリープ試験の結果では逆に弱化する傾向を示した。この原因として、析出に伴うマトリックス中の固溶強化元素の減少が考えられるが、ここではまず、クリープ強度に及ぼす析出物の効果について検討を行う。

本供試材は、異なる析出状態を得るために750°Cから900°Cの温度域で10000hまでの時効を行っている。Fig. 8に粒内析出物のクリープ速度に及ぼす影響を示したが、同じ析出量でも時効温度によりクリープ速度は異なる。すなわち、時効温度が高くなるほどクリープ変形抵抗は小さくなる。ここでは、粒内析出相の体積率には大きな差があるが、最



Fig. 11. Transmission electron micrograph of Hastelloy X creep-tested for 15 h at 850°C and 78.5 MPa (Rupture life : 40 h).

小クリープ速度にはほとんど差異がない未時効材と750°C, 3000 h時効材について850°C, 78.5MPaのクリープ試験を行い破断後の組織を比較した。この結果、時効材はクリープ試験前には多量の析出が認められたにも関わらずクリープ試験後は減少し、未時効材とほぼ同等の析出量レベルまで低下することが認められた。各時効温度ごとの析出物の挙動をFig. 4に示したが、時効温度が高くなるほど粒内析出物の総析出量は低くなる傾向が認められている。今回のクリープ試験は850°Cで行っていることから、これより低い時効温度で析出した析出物は、この温度で安定に存在し得る析出レベルまで減少したものと考える。

Table 2に各時効温度において安定な析出相の変化を示す。今回用いた10000hまでの時効材の結果では、いずれの時効温度においても μ 相は常に安定であるのに対し、750°Cから800°Cで比較的安定な $M_{12}C$ は850°Cでは不安定な挙動を示した。このことから、 $M_{12}C$ は、850°Cにおけるクリープ試験中にこの温度で安定に存在し得る析出量までマトリックス中に固溶し強度には寄与しなかったものとする。各時効材の強度差は、このことから時効中に析出した μ 相の析出量に支配されているものとする。

次にマトリックス中の固溶強化元素の変化について検討を行う。時効による析出物中の元素濃度の変化をFig. 5に示す。析出物中のMo, Cr, Feの濃度が時効と共に増しており、特に、Moの濃度の上昇は著しかった。EDXによるマトリックスの元素分析の結果をTable 3に示したが、マトリックス中の固溶強化元素の内、特にMoの濃度の低下は著しく、析出物中の元素濃度の変化とよく呼応していた。ここでは併せて析出相ごとにその元素分析も行ったが、 $M_{12}C$ がCrリッチな炭化物であるのに対し、 μ 相はMoリッチな金属間化合物であることから、この μ 相の析出がマトリックス中の固溶強化元素であるMoの濃度低下をきたしたものと考える。

ところで、Mo量の低下はFig. 5から明らかなように、3000 hまでは大きく低下しているが、3000hを超えると飽和する。このため3000hを超えると強度低下も飽和して、10000hでは粒界被覆率 p の増加により、破断寿命の延長が生じたものとする。

以上のことから、850°Cにおけるクリープ強度の低下の主要メカニズムとしては、 μ 相の析出によるマトリックス中の固溶Mo濃度の低下と考える。

850°Cで10000hの時効をした供試材を850°C, 78.5MPaのクリープ条件下で15h保持し作成したクリープ中断材(破断寿命は約40h)の透過電子顕微鏡による薄膜観察結果をFig. 11に示す。 $M_{12}C$ 周辺には転位の集積が認められるが、 μ 相周辺にはほとんど認められておらず、この析出物はほとんどクリープ強度に寄与しないものとする。

5. 結言

ガスタービン燃焼器用材料Hastelloy Xの経年劣化挙動を解明し、燃焼器の劣化損傷予測システムの開発を行うため、実験室で750°C~900°Cの長時間時効材を作成し、時効による析出物の析出形態を評価すると共に、機械的性質に及ぼす影響についても検討を行った。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) 未時効時は M_6C が若干量認められるのみであったが、時効により結晶粒界および粒内に炭化物あるいは金属間化合物が析出し、その後凝集粗大化した。その速度は時効温度が高いほど著しかった。

(2) 750~850°Cでの時効では、主な析出物は $M_{12}C$ と μ 相、900°Cでは M_6C と μ 相であるが、時効時間と共に、 μ 相の占める割合は大きくなった。

(3) 常温における引張強さ、耐力、硬さは、析出物間距離の逆数の一次関数で表せ、Orowanのby-passモデルに従った。

(4) 850°Cにおける最小クリープ速度は析出物の粒界被覆率と粒内析出物の体積率の関数で表せ、粒内析出による析出弱化を示した。

(5) この時効によるクリープ抵抗の低下は、 μ 相の析出に伴うマトリックス中のMo濃度の低下が主要因であった。

文 献

- 1) 吉岡洋明：機械学会講演会，No. 920-6，(1992)，p.41
- 2) H. M. Tawancy：J. of Material Science, 18 (1983)，p.2976
- 3) 石井龍一，アブデルモネム・エルバタハギ，寺田芳弘，松尾 孝，菊池 實：材料とプロセス，2 (1989)，p.1857
- 4) N. S. Stoloff：The Superalloys II，(1986)，p.87 [Wily]