

論 文

UDC 669.245'26'27 : 669.018.44 : 621.785.78-977 : 620.186/.187

Ni-20Cr-20W 系合金の高温時効組織*

大村 泰三**・佐平 健彰**
迫ノ岡 晃彦**・米沢 登**

High Temperature Aging Structures of Ni-20Cr-20W Alloys

Taizo OHMURA, Kensho SAHIRA,
Akihiko SAKONOOKA, and Noboru YONEZAWA

Synopsis:

High temperature aging structures and age hardening of Ni-20Cr-20W alloys developed as the superalloys for the nuclear energy steelmaking, and effects of C and Zr additions to the alloys and the effect of pre-heat treatment on these properties were studied.

M_6C , α -W and two kinds of $M_{23}C_6$ having different lattice parameters were found as precipitates in the alloys. $M_{23}C_6$ whose lattice parameter was around 10.7\AA precipitated in the early stage of aging at 700°C – 1150°C , and the carbide changed to M_6C at higher temperature than 1000°C , but it remained as a stable carbide at lower temperature than 900°C .

α -W precipitated at 800°C – 1100°C after precipitation of $M_{23}C_6$ and it disappeared with increase of M_6C . $M_{23}C_6$ having the larger lattice parameter (10.9\AA) precipitated transitionally in aging stage of 26×10^3 in Larson Miller parameter at 900°C and 1000°C .

Age hardening corresponded to the precipitation of $M_{23}C_6$ and it was reduced by the double pre-heat-treatment.

Zr addition and amount of C influenced on the aging structure and age hardening. Zr seemed to be a favorable element to stabilize the carbide.

1. 緒 言

Ni-20Cr-20W 系合金は、高温強さ¹⁾、高温加工性²⁾などに優れており原子力製鉄用超耐熱合金として有望であることが認められてきた。しかし、本合金を実用材とするには、長時間加熱による諸特性の安定性の検討が不可欠である。

本報告では、諸特性の変化をもたらす金属組織の変化および諸特性のうちの硬さの変化について調べた結果を報告する。

Ni-20Cr-20W 系合金の微量添加元素としての C や Zr は溶体化処理組織、高温クリープ破断強さ、高温加工性などに影響を与えることが認められているので¹⁾²⁾、金属組織および硬さの変化に与えるこの2つの元素の添加効果についても検討した。

さらに長時間加熱による析出相は炭化物が主体と考えられたので、溶体化処理条件を変えることにより固溶炭素量を変えたとき、金属組織および硬さの変化にどんな

影響を与えるかについても検討した。

2. 実験方法

Table 1 に示す化学組成をもつた Ni-20Cr-20W 系合金の 10 kg インゴットを真空誘導溶解およびエレクトロスラグ再溶解により溶製し、 1250°C 、24 h 均質化処理を行なった後、熱間鍛造および熱間圧延により約 9 mm 厚さの板を得た。この板を所定の溶体化処理を行なった後、硬さ試験片、金属組織観察用試験片および電解抽出用試験片を切出した。1 h 以上加熱試験の硬さ試験片および金属組織用試験片は $9\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ とし、加熱試験後圧延方向に平行な断面 (L 面) を調べられるよう中央部を切断研磨した。

加熱試験は $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ まで 100°C おきに、長い場合で 6640 h、一般に 1000 h まで加熱した。1 h 以上加熱したものはすべて石英管にアルゴンガス封じを行なった後加熱し、冷却は水冷によつた。0.1 h、0.01 h の短時間加熱試験は所定の加熱温度に到達する時間を短

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和52年2月4日受付 (Received Feb. 4, 1977)

** (株)三菱金属中央研究所 (Mitsubishi Metal Research Institute, 1-297 Kitabukuro-machi Ōmiya 330)

Table 1. Chemical compositions of Ni-20Cr-20W alloys.

Heat No.	Cr	W	C	Al	Zr	Si	Mn	Ni
H 4	21.43	18.98	0.11	0.10	—	0.01	<0.001	bal.
H 7	21.34	19.66	0.21	0.09	—	0.01	"	"
H12	21.31	18.43	0.17	0.13	0.01	0.02	0.002	"
H16	20.10	19.73	0.06	0.09	—	0.03	<0.001	"
H34	18.76	19.06	0.04	0.1	—	0.03	0.003	"
H41	20*	20*	0.02	0.2*	0.01	<0.05	0.003	"
H42	19.97	19.42	0.05	0.19	0.01	0.07	<0.001	"
H43	19.55	19.90	0.16	0.20	0.01	0.05	0.003	"

* aimpoint

くするため熱容量をできるだけ小さくした 1mm×5mm×2.5mm の小さな試験片を用い、あらかじめ加熱された加熱炉中に設置された 5mm 厚さの Hastelloy X の板の上に 10mmφ の石英管を通じて落下させ、Hastelloy X の板と試料の赤熱度が区別できなくなるまで加熱された時点をもつて所定温度への到達時間とした。この方法は 0.3mmφ の熱電対を試料に溶接して実測した結果、実測値の ±5°C 以内であったので簡便法として用いることにした。いずれの試料も 80~90sec で所定温度に到達した。

硬さはピッカース硬さ計を用い、荷重 10 kg で測定した。

金属組織はダイヤモンドペーストによるバス研磨仕上げ後、2g の塩化第二銅、100cc の塩酸および 100cc の水からなる水溶液中で電解エッチングを行ない、光学顕微鏡および走査電顕により観察した。

一部試料はさらに薄く切断後、20% 過塩素酸エタノール電解液で 40V, 7A/cm² の条件のジェット研磨法で薄膜を得て 120kV 透過電顕で観察を行なった。

析出物同定のための電解抽出用試料は 7~9mm 角で長さ 15mm のものを加熱試験後、脱炭層を研削除去し用いた。10% 塩酸メタノール溶液 100cc に 1g の割合で酒石酸を加えた電解液を用い、電流密度 60mA/cm² の条件で電解抽出を行なった後 0.2μm メッシュのフィルターを用いてろ過した。得られた抽出残渣をろ紙ごとディフラクトメーターにより X 線回折解析を行なった。

3. 実験結果および検討

3.1 硬さの変化

硬さの変化に与える C 量の影響を調べるため Zr を添加しなかつた H4, H7, H16 および H34 合金の 1325°C, 1h 溶体化処理材の硬さ変化を Fig. 1 に示した。ここではラーソンミラー (Larson-Miller) パラメータ $T(20 + \log t)$, (T : 絶対温度, t : 時効時間) で整理して³⁾ 硬さの変化を溶体化処理材の硬さの増分として示し

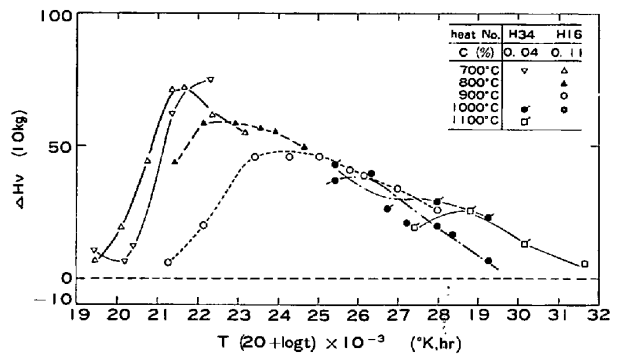


Fig. 1. Age hardening of Ni-20Cr-20W alloys of Zr free. ΔHv: increase of hardness from that of as solution heat treated material.

た。

同一合金についてみると、硬さは時間とともに増加した後減少する。硬さの減少過程は L. M. パラメータで比較的良好に整理できるが、硬さの増加過程は温度が高いほど硬さの増加の開始が大きいパラメータ側にずれ、到達する最高硬さも小さくなる。

これら硬さ変化の過程はつぎのように考えられる。せん断のおこらない分散相による強化機構を Ashby⁴⁾ は分散相のためにピン止めされた転位のおん曲による応力と考え、せん断応力の増分 $\Delta\tau_p$ をつぎのように考えた。

$$\Delta\tau_p \sim \{\ln(r_s/b)\} / (d-2r_s) \dots\dots\dots (1)$$

ただし

d : 平均粒子中心間距離

r_s : 粒子の平均断面半径

b : バーガースペクトル

さらに

$$d = (\pi/f)^{1/2} r_s$$

ここで

f : 粒子の体積率

したがって f と r_s により $\Delta\tau_p$ は表わされる。

$$\Delta\tau_p \sim \{\ln(r_s/b)\} / \{(\pi/f)^{1/2} - 2\} r_s \dots\dots\dots (2)$$

時効初期には f および r_s の変化が同時に起こるが、 f の増加が r_s に比べていちじるしく大きい場合は時間とともに $\Delta\tau_p$ が増加する。しかし f の増加に比べて r_s の増加が大きい場合は $\Delta\tau_p$ が低下する。さらに f が一定となつた後はいわゆるオストワルド成長となり $\Delta\tau_p$ は低下する。

核の発生速度は VOLMER⁵⁾ の古典的核生成理論によれば過冷度で決まる核の発生エネルギーによる高温領域と、拡散律速による低温領域となる。

一方、拡散にともなう析出核の成長は i 番目の析出核について発生した時間を t_i とすると、時間 t における核半径 r_i は次式で示される⁶⁾。

$$r_i^2 \sim 2D(t-t_i) \dots\dots\dots (3)$$

ここで D : 拡散係数

したがつて $t \gg t_i$ では $r_i^2 \sim 2Dt$ となつて r_i は核の発生時間によらずほぼ D と t のみで表わされる。このことはオストワルド成長の場合もあてはまる。

以上のことを Fig. 1 の硬さ変化について検討してみるとつぎのようになる。すなわち 700°C と 800°C では核の発生と成長ともほぼ拡散律速となつていて、L. M. パラメータで整理したとき曲線が比較的一致する。しかし 900°C, 1000°C と高温になるにしたがつて核の発生が拡散律速からずれる分だけ時効初期の増加は低温の曲線からずれる。しかし高温でも時間が十分経過すると $t \gg t_i$ となつて L. M. パラメータで整理したとき温度による差がなくなる。

C 量の影響は Fig. 1 より次のようになる。硬さの増加過程では高 C 材の方が早く硬化するが到達最高硬さについては差はあまりない。高温長時間加熱の硬さの減少過程では、高 C 材ほど早く軟化する

0.01%Zr 含有材について、C 量の硬さ変化に与える影響を調べた H12, H42 および H43 合金の 1325°C, 4h 溶体化処理材および H41 合金の 1325°C, 1h 溶体化処理材のうち、H41 および H42 について硬さ変化を L. M. パラメータで整理して Fig. 2 に示した。この場合も 0.05% 以上を C 含有した合金では Zr 無添加材と同様な傾向を示した。ただし 0.02% C 材では硬さの増加はいずれの温度でも少なかった。Zr の添加効果をみるため、ほぼ同一 C 量の H34 および H42 合金の硬さ変化を比べてみると次のようになる。

H34 と H42 では 1325°C での溶体化処理時間が 1h および 4h と異なるが、別に行なつた溶体化処理時間および温度を変えた試験では、処理温度には影響を受けるが、1325°C の高温では処理時間が 1h 以上ではほとんど差がなかつたことから、H34 と H42 の硬さ変化

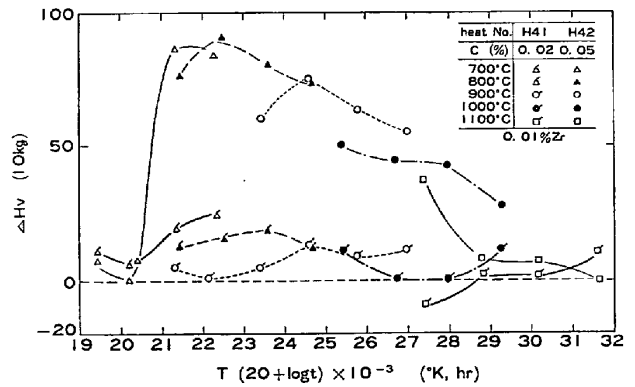


Fig. 2. Age hardening of Ni-20Cr-20W alloys added Zr.

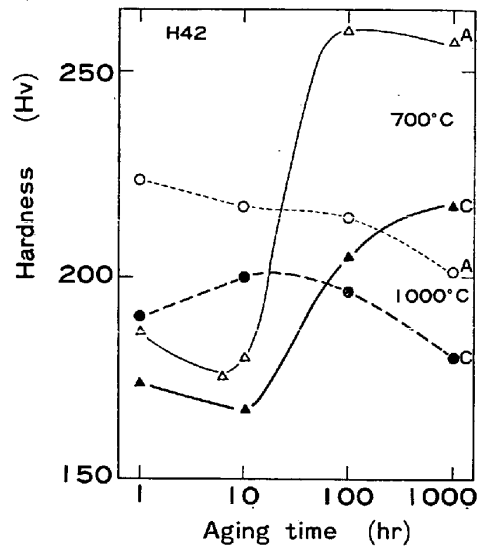


Fig. 3. Effect of the double pre-heat treatment on the age hardening of H 42.

A: 1325°C × 4h → WQ.

C: 1325°C × 4h → WQ, 1200°C × 1h → WQ.

の相違は Zr の添加効果と考えられる。すなわち、Zr を添加した H42 は無添加の H34 に比べて 700~1000°C で最高到達硬さも大きく、しかも軟化が遅れる。しかし、1100°C では両者にはほとんど差がなかつた。

次に前処理を 1325°C × 4h → W. Q., 1200°C × 1h → W. Q. と 2 段に行なつた場合 (以下 1 段処理のみのものを 'A' 材, 2 段処理材を 'C' 材と呼ぶ) の硬さ変化を高 C 材について比較して Fig. 3 に示した。1200°C を第 2 段処理温度に選んだのは次の理由による。1150°C から 25°C おきに 1300°C まで 1h 加熱した実験で、1200°C 以上では炭化物として M_6C のみが認められ、1175°C 以下では一部 $M_{23}C_6$ が M_6C に混つて認められたことから、前処理では固溶 C 量をできるだけ少なく、しかも生ずる炭化物として比較的安定な M_6C

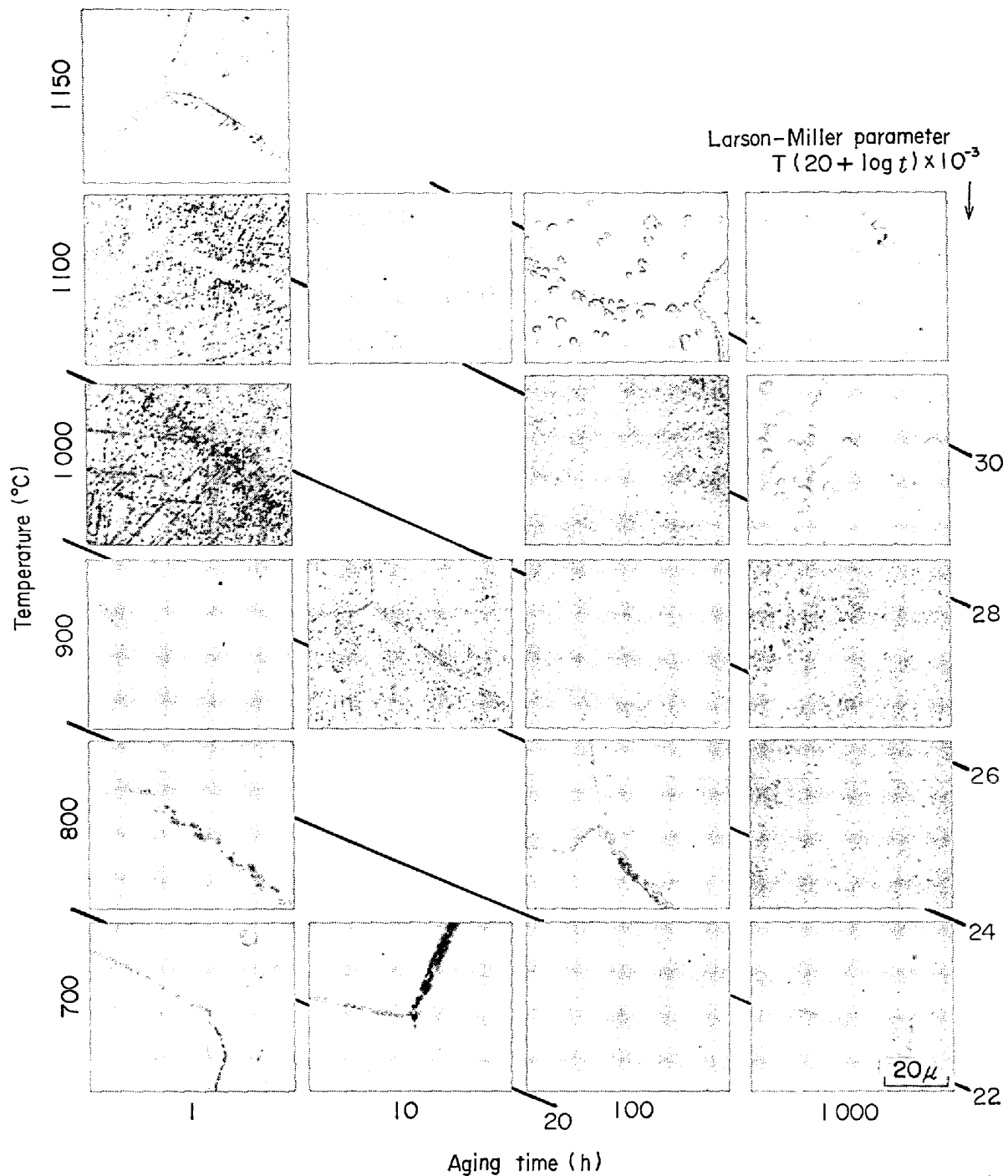


Photo. 1. Photomicrographs of aged H42 alloy.

のみをもつた組織になるよう 1200°C を選んだ。Fig. 3 から2段処理により最高到達硬さは低くおさえられることおよび 0.02% 程度の低C材では2段処理の効果がほとんど認められないことが考察された。

3.2 金属組織の変化

Photo. 1 に代表的に H42 合金の 1325°C で 4h 溶体化処理した試料 (H42A) の時効加熱時間ともなう金属組織の変化を示した。写真には L. M. パラメータも同時に示したが、同一 L. M. パラメータ値に対して

比較的類似した金属組織を示している。ただし、800°C、900°C の長時間加熱材では同一 L. M. パラメータ値に対応する 1100°C の短時間加熱で認められない組織を示している。

同一 L. M. パラメータ値に対する組織を H4A 合金についてさらに詳しく比較してみると Photo. 2 のようになり、微細組織は必ずしも同じではなく、高温になるほど析出物の数は少なく凝集が進んでいる。

析出物の生成成長の様子を Photo. 3 に示した。初期

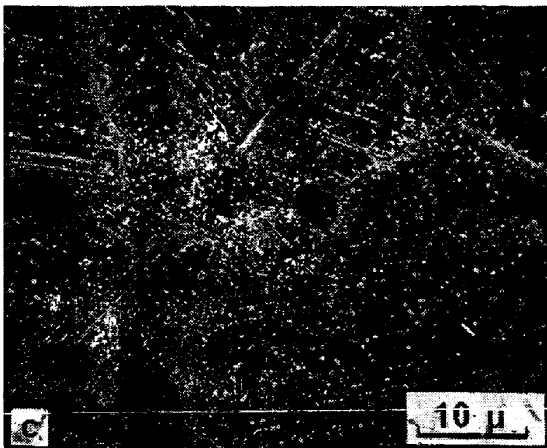
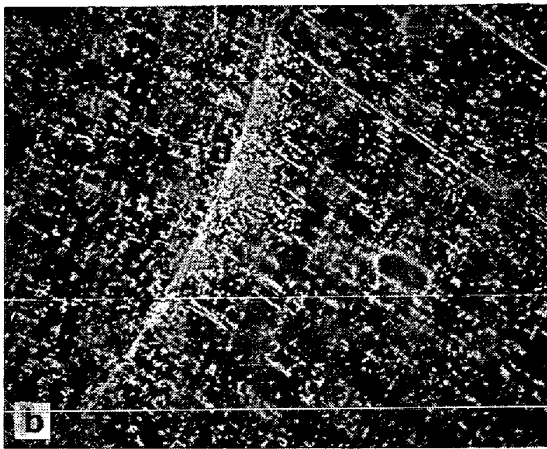
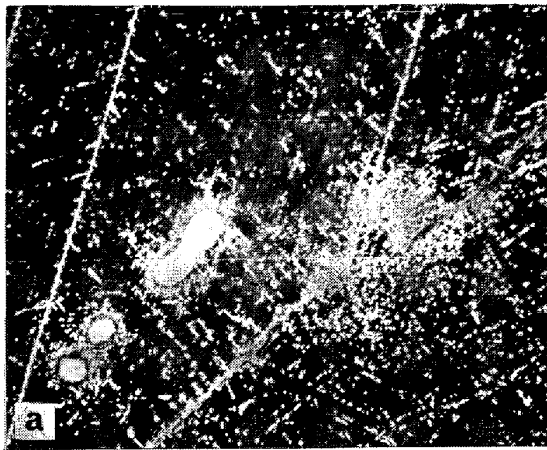


Photo. 2. Scanning electron-micrographs of the aged H4A.

a : 1000°C × 15 min, L. M. P = 2.47×10^4

b : 800°C × 200 h, L. M. P = 2.39×10^4

c : 700°C × 6640 h, L. M. P = 2.32×10^4

に粒界反応型の析出相があり、やがて双晶境界や初析炭化物の周囲および結晶粒内に析出が起こり、これら析出物は時間とともに成長凝集する。4種類の析出位置それぞれの透過電顕組織を Photo. 4 に示した。結晶粒界にはラメラ状析出物が認められる。双晶境界および初析炭化物の周囲に成長する析出相は薄板状で一定の結晶

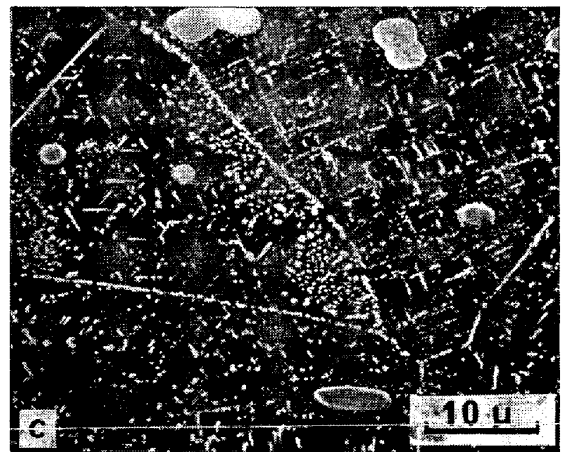
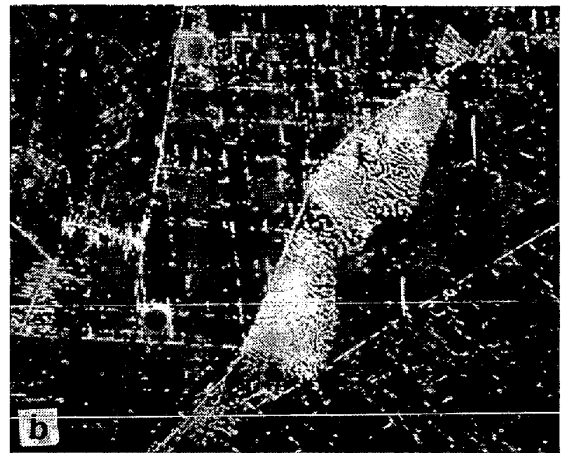
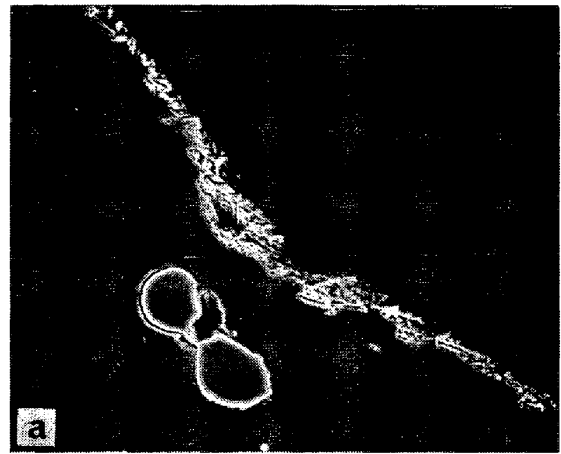


Photo. 3. Nucleation and growth of $M_{23}C_6$ carbides in H4A aged at 900°C, a : 0.01 h, b : 1 h, c : 24 h

面に成長している。

結晶粒内の析出の様子を H42A 合金の 700°C 加熱の場合について観察すると、Photo. 5 に示したように初期には転位を核とした析出が認められ、最も高い硬さに対応する 1000 h 加熱では針状の析出物が樹枝状に成長しているのが認められた。800°C および 900°C の長時間加熱材には多量の析出物が認められ、たとえば 900°C で 1000 h 加熱した試料の全析出物の面積率は約

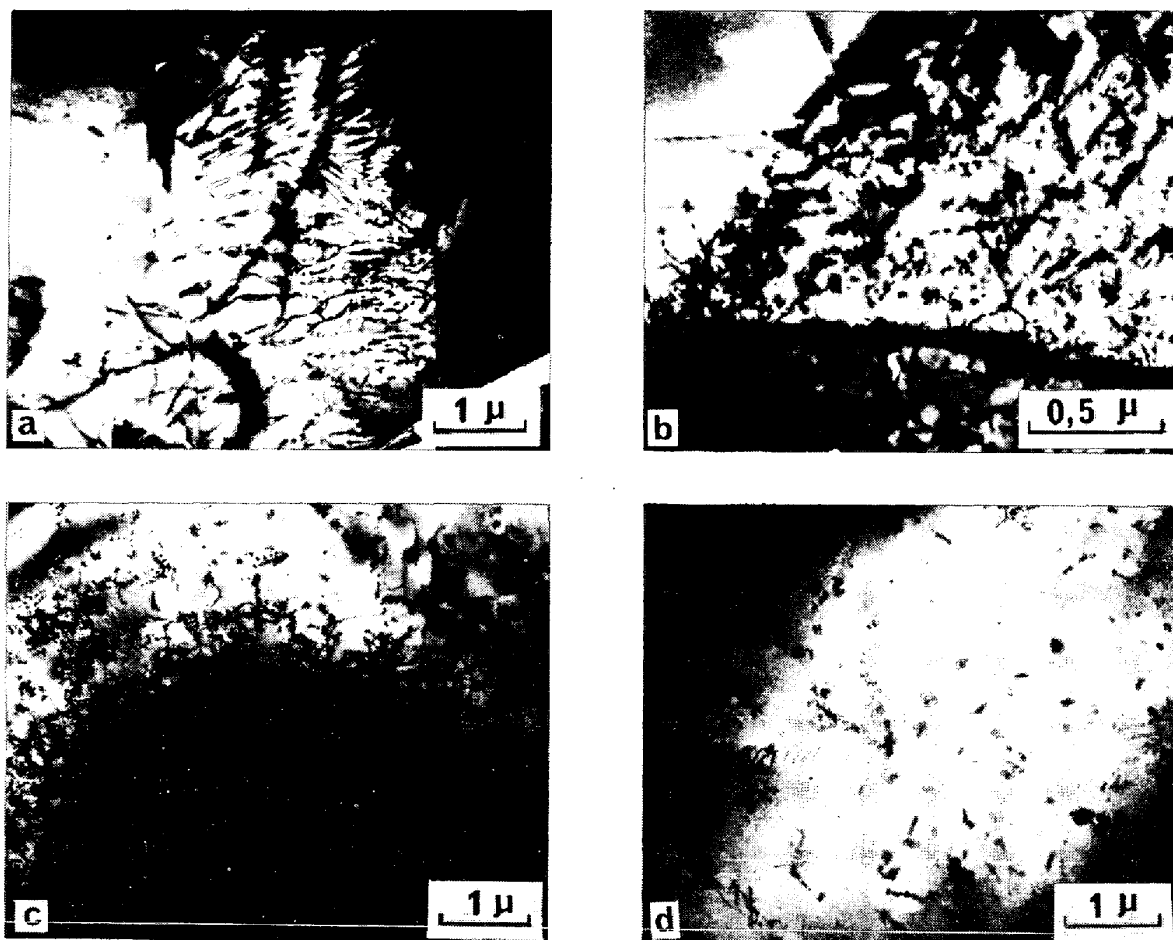


Photo. 4. Transmission electron micrographs of nucleation sites of $M_{23}C_6$ carbide in H4A aged at 800°C for 100 hours.

a : grain boundary b : twin boundary
c : around M_6C carbide d : within grain



Photo. 5. Transmission electron micrographs of nucleation and growth of $M_{23}C_6$ carbides within grain of H42A aged at 700°C .

a : 6 h b : 1000 h

20% もあり, 0.05% しか C を含まない合金の炭化物としては多すぎる。

加熱後の試料の電解抽出残渣のディフラクトメーター

による X 線回折の結果, 析出相として, M_6C ($a=11.04 \sim 11.09 \text{ \AA}$), $M_{23}C_6$ ($a=10.69 \sim 10.76 \text{ \AA}$) および $\alpha\text{-W}$ に類似した回折並びに上記 3 つと対応しない $d=2.10 \text{ \AA}$

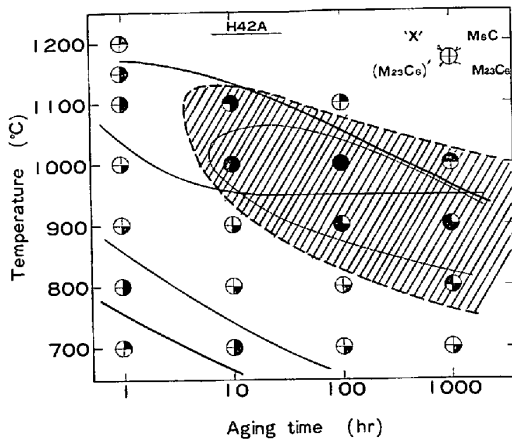


Fig. 4. Results of X-ray diffraction analyses of the electrolytically extracted residue of the aged H42A. Solid marks indicate the existence of the precipitates shown at the top of the figure. 'X' phase is presumed to be α -W.

の弱い回折線が認められた。 $d=2.10\text{\AA}$ の回折線は別途行なつた透過電顕による電子回折パターンより格子定数 10.91\AA をもつた $M_{23}C_6$ 型炭化物の (511), (333) 面の回折線であることが確認された。 これら4種類の析出相に対応する回折線の有無を H42A 材について Fig. 4 に示した。 図中 $M_{23}C_6$ は $a=10.7\text{\AA}$, $(M_{23}C_6)'$ は $a=10.9\text{\AA}$ の $M_{23}C_6$ 型炭化物の回折線の存在の有無を示し, 'X' は α -W と類似の回折線の存在の有無を示し, 黒くぬりつぶしたものはそれら回折線が認められたことを示している。 図中ハッチングした部分は 'X' 相の析出領域を示す。 細線は $(M_{23}C_6)'$ 相, 中線は M_6C 相および太線は $M_{23}C_6$ 相の析出領域の境界を示した。

相対的な回折線の強さの時間変化を Fig. 5 に示した。 M_6C については (440) 面の回折線の強さ, $M_{23}C_6$ およ

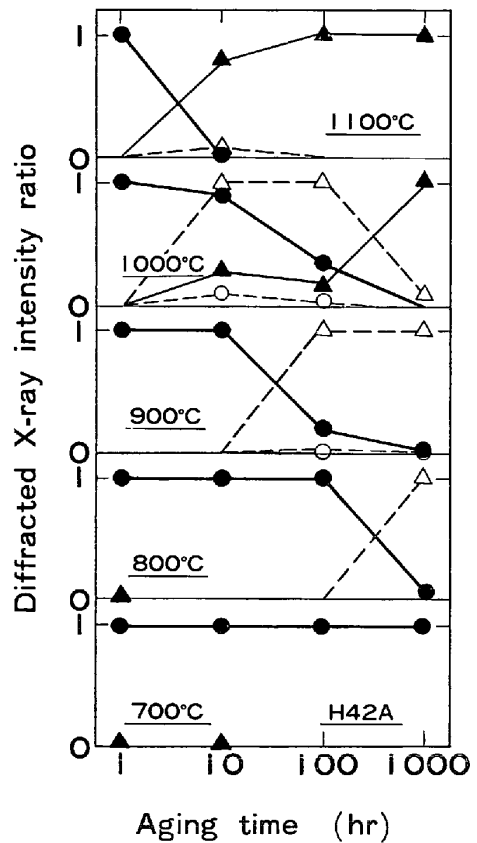


Fig. 5. Aging time and temperature dependence of the diffracted X-ray intensity ratio of electrolytically extracted residue of H42A. (●: $M_{23}C_6$ ($a=10.7\text{\AA}$ (511, 333)), ○: $M_{23}C_6$ ($a=10.9\text{\AA}$ (511, 333)), ▲: M_6C (440), △: α -W (110))

び $(M_{23}C_6)'$ については (511), (333) 面の回折線の強さ, および 'X' 相については体心立方格子の (110) 面の回折線の強さを用い, これらのうち同一回折チャートで最も強い回折線の強さを1として他の回折線の強さの

Table 2. Results of the X-ray diffraction analysis of the extracted residue of aged Ni-20Cr-20W alloy (H42A).

No.	900°C × 1000 h			800°C × 100 h			α -W* ($a=3.1648\text{\AA}$)		
	d (Å)	$I/I_3 \times 100$	$I/I_6 \times 100$	d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl
1	3.781	0.2	4	3.782	21	220	2.238	100	110
2	2.402	2.4	53	2.401	49	420			
3	2.220	100.							
4	2.189	3.5	78	2.189	58	422			
5	2.100	1.4				511 333			
6	2.064	4.5	100	2.064	100				
7	1.897	0.7	16	1.898	18	440			
8	1.813	0.6	13	1.814	13	531			
9	1.619	0.2	4	1.620	13	622			
10	1.575	5.3							
11	1.303	1.0	22	1.302	10	644 820			
12	1.286	44.0							
13	1.267	0.6	13	1.267	16	660 822			
14	1.106	12.8							
							1.582	15	200
							1.292	23	211
							1.1188	8	310

* ASTM card No. 4-0810

相対値を図示した。

700°C の短時間では未固溶炭化物 M_6C が少量認められるが、ほとんどが $M_{23}C_6$ 型で長時間になるほど幅の広い回折線が得られた。800°C では 1000 を超えると 'X' 相が現われ、この回折線が $M_{23}C_6$ のそれより相対的に強くなる。900°C では 100 h で 'X' 相が強くなり、同時に $(M_{23}C_6)'$ 相も少量析出する。1000°C での析出相の変化は複雑で 1 h 加熱では $M_{23}C_6$ のみが認められたが、10 h、100 h では 4 種類の析出相が認められ、ここでは 'X' 相の回折線が最も強い。さらに 1000 h になると、 $M_{23}C_6$ 相は消え、'X' 相も減じて M_6C 相の回折線が最も強くなった。1100°C では 10 h で現われた 'X' 相は 100 h 以後消え、 $M_{23}C_6$ 相も 100 h で消えて後は M_6C 相のみとなった。'X' 相の最も強く析出している 900°C、1000 h 加熱材の回折線の位置および強度を、 $M_{23}C_6$ のみ認められた 800°C、100 h 加熱材および ASTM Card No. 4-0180 と比較して Table 2 に示した。I/I₃×100 で示した回折線強度比は $d=2.22\text{\AA}$ 線強度に対するすべての回折線の強度比を、I/I₃×100 で示した回折線強度比は $d=2.064\text{\AA}$ 線強度に対する $M_{23}C_6$ と対応する線についてのみの強度比を示した。この表から 5 番目の回折線以外は α -W および $M_{23}C_6$ とよく対応していることがわかった。したがって、'X' 相は α -W

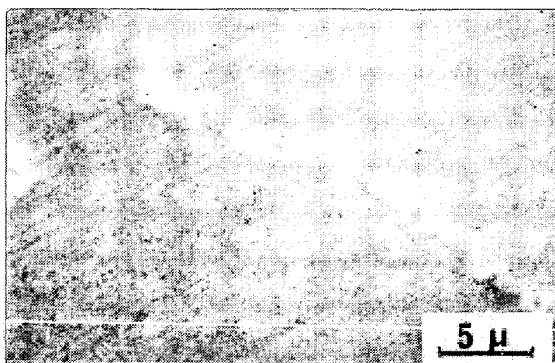


Photo. 6. Back scattering electron image of H42A aged at 900°C for 1000 h, indicating that white precipitates are α -W and dark ones are $M_{23}C_6$.

の可能性が強いことが示された。5 番目の回折線の $d=2.10\text{\AA}$ は本試料の透過電顕による電子回折パターンで確認された $a=10.9\text{\AA}$ の $M_{23}C_6$ 型炭化物の (333), (511) 線に相当する。

H42A の 900°C、1000 h 加熱材の 'X' 相について XMA を用いてさらに詳しく調べた。Photo. 6 に示した反射電子像および特性 X 線像による解析の結果、2 種類の析出相の存在が認められた。一つは結晶粒界および粒内に存在する塊状の W が多く Cr, Ni の少ない相で、他は結晶粒界に存在する帯状の Cr および C が多く、Ni の少ない相である。

これら析出相および オーステナイト地の XMA による線分析の結果を Table 3 に示した。表にはさらに PHILIBERT および HEINRICH の吸収補正法⁷⁾⁸⁾、POOLE および THOMAS の原子番号補正法⁹⁾ および REED の蛍光励起補正法¹⁰⁾を組合せて計算により求めた Cr, Ni, W の含有量も合せ示した。含有量の総和が 100% にならないのは、Cr, Ni, W 以外の元素を考慮しなかつたこと、測定の精度および計算法の含む誤差などによるものと考えられるが、おおよその組成を知るには十分である。前述の X 線回折解析結果とあわせて、Cr の多い粒界析出物はおおよそ $Cr_{15}Ni_{5.4}W_{2.1}C_6$ なる組成をもつた $M_{23}C_6$ 型炭化物で、W の多い析出相は少量の Cr と Ni を固溶した α -W と考えられる。

以上の金属組織の観察結果を考察すると次のようになる。溶体化処理した材料の未固溶炭化物は M_6C 型炭化物で、700°C から 1150°C において加熱初期に発生する炭化物は $M_{23}C_6$ 型炭化物で、まず結晶粒界にラメラ状に、ついで双晶境界、未固溶炭化物の周囲に薄板状に析出し、さらに結晶粒内の転位を核として針状に析出し、時間の経過とともに凝集粗大化する。

オーステナイトと $M_{23}C_6$ 面の原子配列を比べてみると、{111} 面では両者が比較的良好に似た配列をもちうることにより¹¹⁾ {111} 面を析出晶癖面としてもちうること、また高 Ni オーステナイトの双晶境界からの $M_{23}C_6$

Table 3. Phase analysis with XMA of H42 alloy aged at 900°C for 1000 hours.

		Cr-rich phase	W-rich phase	Matrix
X-ray intensity (kcps)	Cr	4.57	0.49	2.13
	Ni	2.80	2.10	8.85
	W	0.98	4.77	0.74
	C	0.11	0.036	0.02~0.04
Calculated composition (wt %)	Cr	46.0	4.3	20.3
	Ni	20.6	11.9	63.0
	W	23.1	89.5	17.4

析出は、{111}面に平行である¹²⁾ことなどから本合金に観察されるこれら薄板状 $M_{23}C_6$ の初期析出晶癖面も {111}面と考えられるが、詳しくは検討しなかつた。

700°Cでは未固溶炭化物の M_6C 以外は $M_{23}C_6$ のみが認められたが、800°Cおよび900°Cでは α -W が長時間になるほど増加し、1000°Cおよび1100°Cでは M_6C が長時間になるほど増加する。また、900°C、1000°Cでは格子定数の大きい $M_{23}C_6$ が遷移的に現われ、1000°Cおよび1100°Cでは α -W が遷移的に現われる。これは炭化物としては M_6C が1000°C以上での長時間安定相で、 $M_{23}C_6$ ($a \approx 10.7\text{\AA}$) が900°C以下での長時間安定相で、これら炭化物の析出によつてオーステナイト地質の組成の変化と対応して α -W が析出するものと考えられる。すなわち、 $M_{23}C_6$ の析出によりオーステナイト地質の W が多くなることにより α -W 相が析出しやすくなる¹³⁾が、 M_6C の析出は逆に W を減ずる¹⁴⁾ので α -W 相が減少する。したがつて高温側の $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ の変化過程では α -W は遷移的に現われ、 $M_{23}C_6$ が長時間安定相となる低温側では α -W の固溶限の減少とあひまつて α -W の析出量が増加するものと考えられる。格子定数の大きい ($M_{23}C_6$)' の析出は $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ の変化過程および α -W の析出過程で現われる遷移相であるが、発生の機構についてははつきりしない。

3.3 C および Zr 添加と金属組織の変化

粒界反応型炭化物の析出は 0.02% C 合金ではほとんど認められなかつたが、0.04% 以上の C 量の合金ではいずれも認められた。

これら粒界反応型炭化物の凝集粗大化の始まる時間を

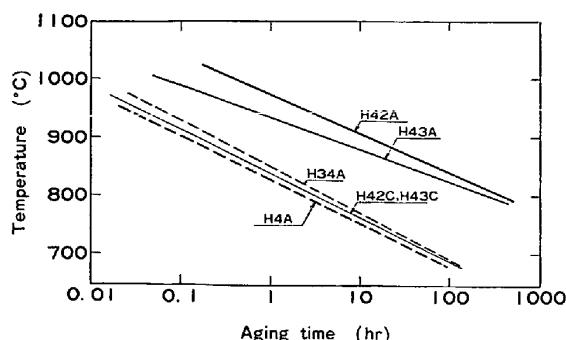


Fig. 6. Critical line of the existence of lamellar $M_{23}C_6$ at grain boundary (Lamellar $M_{23}C_6$ changes to be granular $M_{23}C_6$ at longer time than the line)
H42, H43 : 0.01% Zr, H4, H34 : Zr free pre-heat treatment.
A : solution heat treatment, C : solution heat treatment and 1200°C, 1h heating.

Fig. 6 に示したが、Zr を添加した H42A (0.05% C), H43A (0.16% C) のいずれも、Zr を添加しなかつた H34A (0.04% C), H4A (0.11% C) よりも粒界反応型析出物量が少なく、凝集粗大化の始まる時間も 10 から 100 倍長時間側になつた。Zr の添加によつて粒内の $M_{23}C_6$ 型および M_6C 型析出相の粗大化は遅れる傾向にあつたが、 α -W の析出への影響ははつきりしない。Ni-20Cr-20W 型合金の 1000°C における長時間クリープ破断寿命-応力線図で Zr 無添加合金 (H7) が 1000 h 近傍で折れ曲がつたのに対し、Zr を添加した合金 (H12) が 1000 h を超えても比較的直線性が得られていたこと¹⁾および硬さの変化への Zr 添加の影響は、これら炭化物の析出、凝集粗大化に Zr が強い影響を与えていることと対応しているものと考えられる。

3.4 二段前処理材の金属組織の変化

高温で溶体化処理を施した後、1200°C で M_6C 型炭化物を析出させる処理を行なつた合金は粒界反応型炭化物の析出量を減ずる。また Fig. 6 に示したように、ラメラ状炭化物が凝集して粒状炭化物に変化する時間が早くなる。二段前処理材と一段前処理材の時効金属組織は L. M. パラメータが 30 以上になると顕著な差はなくなる。

4. 結 言

Ni-20Cr-20W 系合金の 700°C から 1100°C における長時間加熱による硬さおよび金属組織の変化に与える C 量の影響、Zr 添加の影響および溶体化処理条件の影響について調べた結果次の結論を得た。

- (1) 低温短時間側 (L. M. パラメータで 20×10^3 以下) では $M_{23}C_6$ 型 ($a \approx 10.7\text{\AA}$) 炭化物の析出により時効硬化する。これら $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出位置は結晶粒界、双晶境界、未固溶炭化物のまわりおよび粒内転位である。
- (2) 結晶粒界では 0.02% C の合金を除いて粒界反応型炭化物 ($M_{23}C_6$) が析出するがやがて分解凝集する。
- (3) 炭化物として 1000°C 以上では M_6C が長時間側の安定相で、900°C 以下の長時間側安定相は $M_{23}C_6$ となる。
- (4) これら炭化物の成長凝集速度は Zr の添加により遅くなり、二段前処理により早くなる。
- (5) 1000°C, 1100°C では遷移的に、800°C, 900°C では長時間側安定相として α -W ($a = 3.150\text{\AA}$) が析出する。
- (6) α -W の析出挙動は $M_{23}C_6$ および M_6C の析出によるオーステナイト地質の組成の変化に影響されている。

るものと考えられる。

(7) 900°C, 1000°C では低温短時間側に現われる $M_{23}C_6$ ($a=10.7\text{\AA}$) と異なり, より格子定数の大きな $M_{23}C_6$ ($a=10.91\text{\AA}$) が遷移的に析出する。

おわりに本研究を進めるにあたって, 析出相の分析方法についてご指導いただいた(株)三菱金属中央研究所, 内田研究員, および電子顕微鏡観察についてご協力いただいた同, 田部井研究員に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1363
- 2) 大村泰三, 佐平健彰, 迫ノ岡晃彦, 米沢 登: 学振 123 委員会報告, 16 (1975), p. 351
- 3) E. SMITH and J. NUTTING: JISI, 187 (1957), p. 314
- 4) M. F. ASHBY: Physics of Strength and Plasticity, ed. by A. Argon, (1969), p.113, [M. I. T. Press]

- 5) M. VOLMER and A. WEBER: Z. Phys. Chem., 119 (1925), p. 121
- 6) 平野賢一: 合金の時効過程とその解釈, 日本金属学会編 (1968), p. 17
- 7) J. PHILIBERT: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, ed. by H. H. Pattee (1966), 284 [Academic Press]
- 8) K. HEINRICH: Advance in X-Ray Anal., 11 (1968), p. 40
- 9) D. M. POOLE and P. M. THOMAS: The Electron-probe, ed. by T. D. McKinley et al., (1966), p. 269 [John Wiley and Sons]
- 10) S. J. B. REED: Brit. J. Appl. Phys., 16(1965), p. 913
- 11) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: Acta Met., 13 (1965), p. 1159
- 12) W. E. WOLFF: Trans. Met. Soc. of AIME, 236 (1966), p. 19
- 13) 太田定雄, 青田建一, 元田高司, 本庄武光: 鉄と鋼, 62 (1976), S802