

© 1985 ISIJ

Ni-20Cr-20W 合金の大気中クリープ 破断試験における π 相の析出

.....
論 文
.....

松尾 孝*・大村 圭一*²・田中 良平*³

Precipitation of π -Phase in Ni-20Cr-20W Alloy during Creep Rupture Test in Air

Takashi MATSUO, Keiichi OHMURA and Ryohei TANAKA

Synopsis:

In metallographic study of Ni-20Cr-20W alloy specimens creep ruptured at temperatures of 900 and 1 000°C in air, it has been observed that a β -Mn type nitride, π -phase, is formed in contact with α_2 -W phase precipitated on grain boundary in the vicinity of intergranular cracks. The appearance of the π -phase in the nitrogen free Ni-Cr-W alloy is mainly attributed to the nitrogen in air through the intergranular cracks. And no decreases in creep resistance and rupture elongation were observed due to the precipitation of π -phase.

1. 緒 言

著者らは先に Ni-20Cr-20W 合金の 900 及び 1 000°C における高温クリープ特性を調べ、この合金では W の固溶強化に加えて α_2 -W 相 (以後、 α_2 相と呼ぶ) の粒界析出強化によるクリープ抵抗の増加が大きく、また、 α_2 相の粒界析出は破断延性を改善し、クリープ特性の雰囲気依存性を減少させることを見出した¹⁾²⁾。

ところで、 α_2 相の析出速度は炭化物などのそれと比べて非常に遅いため、1 000°C で約 1 000 h という破断時間の範囲内においては試験時間の経過に伴い、この合金のクリープ抵抗は徐々に増加する³⁾。しかし、高温ガス炉の中間熱交換器を始めとして、Ni-Cr-W 系のような鍛造圧延の可能な合金が実用される場合は、1 000°C で数万 h を超える長期間の使用も予想されるため、長時間クリープ強さが重要視される³⁾ものと思われる。したがって、 α_2 相のより長時間側での組織学的な安定性を検討する必要がある。

しかし、Ni-20Cr-20W 合金においては α_2 のみが平衡析出相とされている⁴⁾⁵⁾にもかかわらず、大気中でクリープ破断した試料において α_2 相とは異なる第 3 相も析出することが確かめられた。

そこで、本研究ではこの Ni-20Cr-20W 合金を用いて、最長約 5 000 h までのクリープ破断試験を行い、この第 3 相の析出挙動を調べるとともに、これのクリープ

特性に及ぼす効果をも検討する。

2. 供試材及び実験方法

用いた Ni-20Cr-20W 合金 (以後、20W と呼ぶ) の化学組成を Table 1 に示す。供試合金は真空高周波炉で 4 kg 溶製し、14 mm 角棒に熱間鍛伸後、1 250°C、1 h の固溶化熱処理を施して結晶粒径を約 250 μ m に調整した。なお、粒径が約 60 及び 600 μ m の試料も同表に併せて示す条件の熱処理を施し、比較材として準備した。

クリープ試験は大気中、900 及び 1 000°C、応力 1.5 ~ 7 kgf/mm² で最長約 5 000 h まで行い、破断材の組織観察には顕微鏡及び走査顕微鏡を用いた。

また、一部の破断材については 0.15 mm 角棒を切り出し、電解研磨 (りん酸・クロム酸飽和溶液: 1 A/cm²) を施して、直径約 0.1 mm の針状試料を作製し、X線の DEBYE-SCHERRER カメラ法により析出相を同定した。さらに、波長分散形 X 線分析装置 (WDX) による析出相の元素分析をも行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 クリープ試験時間の増加に伴う破断試験片の組織変化

Photo. 1 に 900°C でクリープ破断した 20W の顕微鏡組織を示す。1 310 h 破断材 (a) においては粒界の大

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 9 月 21 日受付 (Received Sep. 21, 1984)

* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

*² 東京工業大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Now Nippon Steel Corp.)

*³ 東京工業大学総合理工学研究科 工博 (Graduate School of Science and Engineering at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology)

Table 1. Chemical composition (wt%) and heat treatment of the alloy studied.

Mark	C	Si	Mn	Cr	W	Ni	Heat treatment	Grain size (μm)
20 W	0.006	0.32	0.19	20.95	20.13	bal.	1250°C × 1h → W.Q. 1200°C × 1h → W.Q. 1330°C × 1h → W.Q.	246 56* 620*

* Fine- and coarse-grained specimens were only used to identify the precipitation of 3rd-phase after creep rupture test.

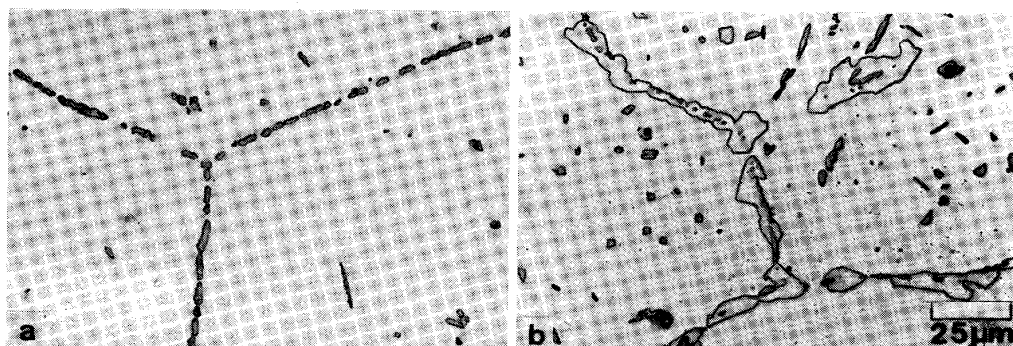
(a) $t_r=1310$ h(b) $t_r=4526$ h

Photo. 1. Optical microstructures of the alloy 20W crept at 900°C for 1310 and 4526 h.

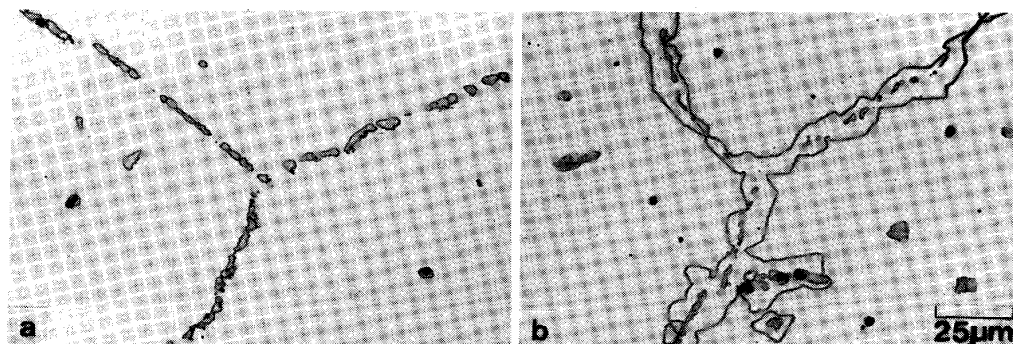
(a) $t_r=242$ h(b) $t_r=1877$ h

Photo. 2. Optical microstructures of the alloy 20W crept at 1000°C for 242 and 1877 h.

半を覆うように析出した数 μm の粒状相が、また、粒内でもほぼ同様の形状をした析出相が認められ、これが α_2 相であることはすでに報告した¹⁾。しかし、4526 h 破断材 (b) においては粒界のほとんどが塊状に連なった析出相で覆われ、その幅は最大約 10 μm にも達する。この大きな塊状相が後述する π 相であり、本論文の主題であるが、以下しばらくの間は第 3 相と呼ぶことにする。この第 3 相の析出量は α_2 相の析出量として予想される値¹⁾ に比べ非常に多い。また、この第 3 相に取り囲まれるようにして、あるいはこの相に接して、その形状から α_2 相と思われる粒状の析出相も認められる。しかし、この粒状相は (a) で認められた α_2 相に比べ粒子の大きさが若干小さい。

1000°C でクリープ破断した 20W の光顕組織を

Photo. 2 に示す。242 h 破断材 (a) では粒状の α_2 相がおもに粒界で認められる。しかし、1877 h 破断材 (b) では、900°C での 4526 h 破断材と同様、2 種類の析出相が認められる。以上の結果より、20W の大気中クリープ破断材においては、長時間で粒界 α_2 相に接した第 3 相の析出が確かめられた。

そこで、クリープ破断した全試料について第 3 相の有無を顕微鏡観察により調べ、温度及び破断時間について整理して Fig. 1 に示す。なお、約 60 及び 600 μm の結晶粒径をもつ試料の破断材での結果も同図に併せて示す。900°C では約 2000 h、また、1000°C では約 300 h を超えると第 3 相が析出し、析出開始時間の結晶粒径による差異は実験データが少ないため十分明らかではない。

3.2 大気中クリープ破断試験における π 相の析出

菊池らは相平衡の立場から Ni-Cr-W の 3 元平衡状態図を系統的に研究し、 $\gamma/(\gamma+\alpha_2)$ 相境界線を実験的に決定した⁴⁾⁵⁾。これを Fig. 2 に示す。本研究に用いた Ni-20Cr-20W 合金の組成は図中に丸印で示したように $(\gamma+\alpha_2)$ 二相領域に存在し、析出相は α_2 相のみのはずである。

そこで、900 及び 1000°C で 3000 h の単純時効を

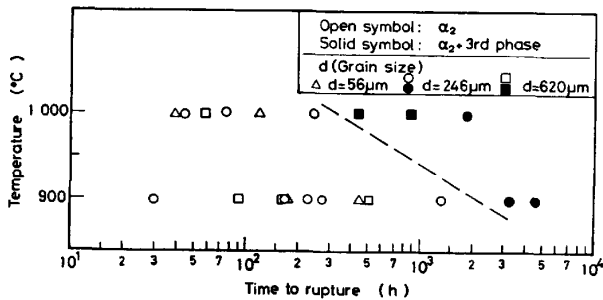


Fig. 1. Time-temperature behavior of α_2 and 3rd-phase formation for the alloy 20W.

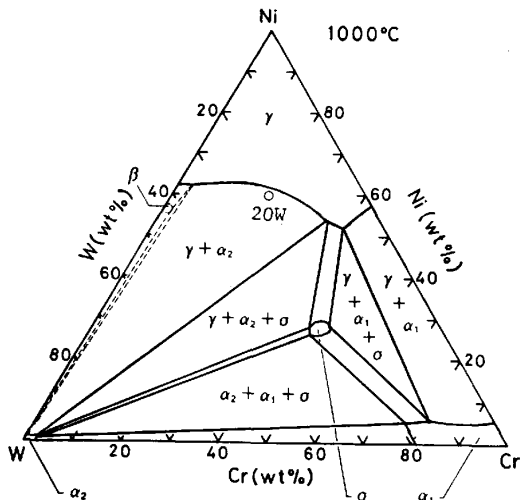


Fig. 2. 1000°C section of the Ni-Cr-W ternary system determined by KIKUCHI et al⁴⁾.

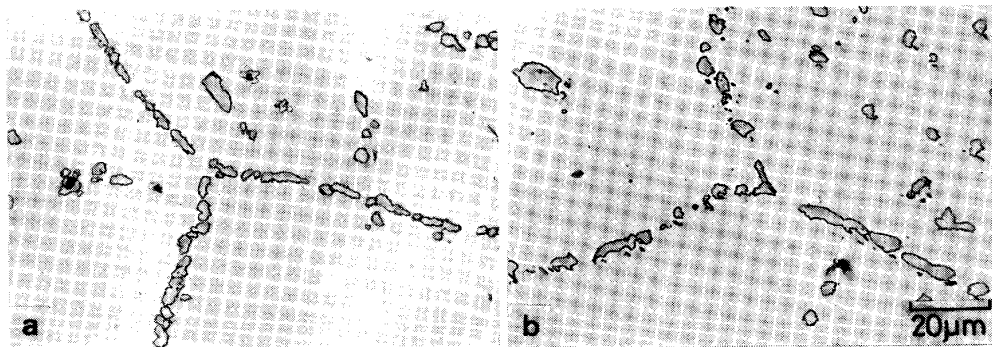
施した 20W の光顕組織を Photo. 3 に示す。いずれの温度でも粒界には粒状相が連なって析出し、粒内では粒状及び塊状の析出相がわずかに認められるが、第 3 相の析出は確かめられない。なお、両時効材から直径約 0.1 mm の針状試料を作製し、DEBYE-SCHERRER カメラ法の X 線写真により析出相の同定を行ったところ α_2 相のみが確認され、それ以外の析出相は認められなかつた。

次に、1000°C、1877 h クリープ破断材から前述のように針状試料を作成して DEBYE-SCHERRER カメラ法による X 線回折を行い、第 3 相の同定を試みた。その解析結果を Table 2 に示す。回折線の面間隔及び面指数と強度比の関係から、 γ 相と α_2 相以外に π 相が同定された。なお、 π 相と同時に Cr_2O_3 の回折線も確かめられた。これについては後述するが、試料表面から内部へ至る粒界割れの内面が酸化されているためと思われる。

ところで、 π 相は β -Mn 型の窒化物であり、その理想化学組成は $\text{T}_{12}\text{M}_8\text{X}_4$ で表されるとされている⁶⁾⁸⁾。ここで、X は炭素あるいは窒素を表し、T は X と親和力の強い金属元素、M は逆に X と親和力の弱い金属元素を表す。 π 相が鋼中に析出することを確認した報告としては、高濃度の窒素 (0.31 wt%N) を含む 25Cr-28Ni-2Mo 鋼の時効組織を調査した脇田らの研究⁹⁾が最初であり、雑賀ら¹⁰⁾も炭素濃度の低い Ni-22Cr-12Co-9Mo 合金のクリープ破断材で確認している。

さて、前述のように X 線回折により、20W の大気中クリープ破断材には析出相として α_2 相のほか π 相が同定されたので、これが粒界の粗大な塊状の第 3 相であるかどうかを次に検討する。

Photo. 4 に 900°C、4526 h 破断材の反射電子像を示す。粒界で塊状に連なって析出している相は灰色を呈し、濃淡の点では γ 素地との差は明らかではない。一方、この相に接し、あるいはこれに包まれた粒状の相は白色を呈し、多量の重元素成分を含むことがわかる。次



(a) After aging for 3000 h at 900°C

(b) After aging for 3000 h at 1000°C

Photo. 3. Optical microstructures of the alloy 20W after aging for 3000 h at 900 and 1000°C.

Table 2. X-ray diffraction data of the specimen crept at 1000°C for 1877 h.

Experimental value		γ -Matrix	α_2 -Phase	π -Phase ⁶⁾		Cr ₂ O ₃ (ASTM)		
d obs. (Å)	I obs.	hkl d cal. (Å)	hkl d cal. (Å)	hkl d cal. (Å)	I cal.	hkl d cal. (Å)	I cal.	
3.616	v.w.					012	3.633	74
2.659	m.					104	2.666	100
2.470	m.					110	2.480	96
2.226	v.w.		110 2.238					
2.167	w.					113	2.176	38
2.119	st.			221 300	2.119 100			
2.057	v.v.st.	111 2.071						
2.011	m.			310	2.011 60			
1.917	w.			311	1.917 30			
1.813	w.					024	1.8156	39
1.786	v.st.	200 1.794						
1.700	v.w.			321	1.699 15			
1.669	st.					116	1.672	90
1.578	v.v.w.		200 1.582					
1.534	v.v.w.			410 322	1.542 <5			
1.501	v.v.w.			411 330	1.499 10			
1.463	m.					214	1.465	25
1.431	st.					300	1.4314	40
1.295	m.					1.0.10	1.2961	20
1.289	v.v.w.		211 1.292					
1.262	v.st.	220 1.268						
1.250	m.			510 431	1.247 60			
1.240	v.v.w.					220	1.2398	17
1.183	st.			520 432	1.181 80			

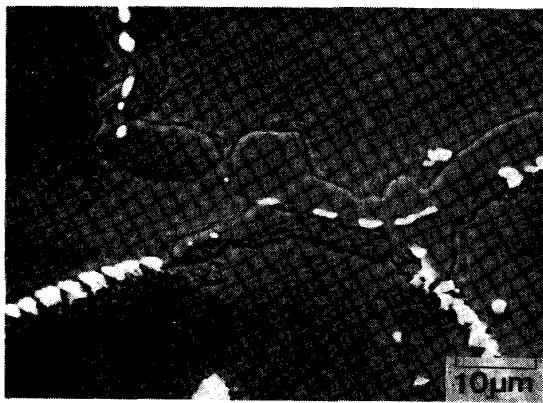
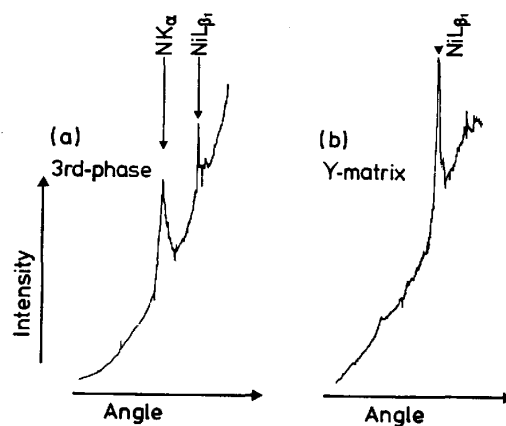


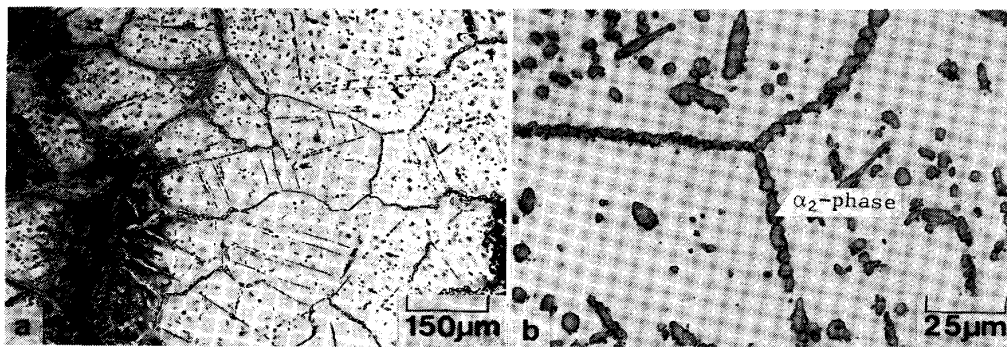
Photo. 4. Reflective electron image of the specimen crept at 900°C for 4526 h.

に, Photo. 2 (b) の 1000°C, 1877 h クリープ破断材について, 塊状の第 3 相及び γ 素地との WDX による窒素の定性分析の結果を Fig. 3 に示す. (a) に示すように塊状の第 3 相においては Ni-L β_1 線に加えて N-K α 線が検出される. しかし, (b) の γ 素地においては Ni-L β_1 線のみで, N-K α 線は検出されない. さらに, 第 3 相と γ 素地についての Ni, Cr 及び W 濃度の分析結果を Table 3 に示す. 粗大な第 3 相の W 量は約 20% であり, α_2 相の W 量に比べて約 1/5 である.

π 相の組成は前述したように T₁₂M₈X₄⁶⁾⁸⁾ で表され

Fig. 3. X-ray spectrum profiles of the 3rd-phase (a) and the γ -matrix (b) for the specimen crept at 1000°C for 1877 h.Table 3. Composition determined by wave-dispersive X-ray spectroscopy for γ -matrix and the 3rd-phase of the specimen crept at 1000°C for 1877 h, (wt%).

Element	γ -matrix	3rd-phase
Ni	74	34
Cr	11	39
W	12	18



(a) Gauge portion (b) Screwed portion
Photo. 5. Optical microstructures of the gauge portion (a) and screwed one (b) of the specimen crept at 900°C for 4526 h.

T/M 比は 1.5 である。第Ⅵ族元素である Cr 及び W は窒素との親和力が比較的強く、T のグループに属し、一方、Ni は窒素との親和力は弱く、M のグループに属すると考えられる。したがって、 π 相を構成する金属元素が Cr, W 及び Ni の 3 元素だけであれば $(Cr+W)/Ni$ の原子比は約 1.5 となるはずである。そこで、Table 3 の結果より第 3 相の $(Cr+W)$ と Ni の原子比を求めると 1.45 となり、1.50 にほぼ等しい。

以上の結果より、20W の大気中、長時間破断材で認められた第 3 相は β -Mn 型の窒化物、 π 相であることはほぼ間違いなく、 $(Cr, W)_{12}Ni_8N_{4-y}$ で表すことができよう⁸⁾。

しかし、実験に用いた 20W は窒素を添加しておらず、また真空中で溶製したものである。そこで、窒素無添加である 20W のクリーブ破断材に π 相が析出した原因及びその析出の機構について検討する必要がある。

Photo. 5 に 900°C, 4526 h クリーブ破断材のゲージ部で破断部から数 mm はなれた表面 (a) 及びねじ部 (b) の光顕組織を示す。 π 相はゲージ部表面全体にわたって生じた粒界割れの先端部に近い粒界に多く析出している。しかし、試験片ねじ部では α_2 相のみが析出しており、 π 相の析出は全く認められない。なお、Photo. 3 (b) に示した 1000°C, 3000 h 単純時効材の試験表面近くについても π 相の有無を調査したところ、この相が認められないことを確かめた。

以上のことより、 π 相の析出は試験表面での割れの発生と、この部分から侵入した窒素の割れ内部での吸収に起因すると推察される。そこで、 π 相の析出機構を模式化して Fig. 4 に示す。クリーブ変形が進むと、(i) 微小な表面割れの内面は酸化される。(ii) 変形が進むと割れは試験内部へと伝播し、大気との接触を遮断していた割れ内部の酸化皮膜が部分的に破壊される。(iii) 大気が

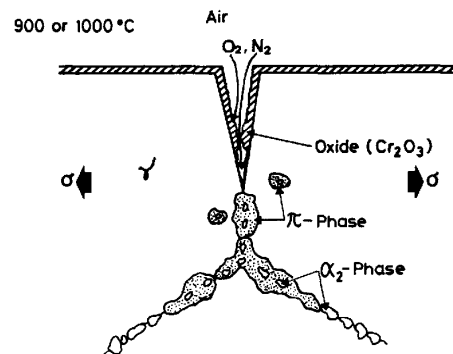


Fig. 4. Schematic representation of the π -phase formation due to the nitriding through the grain boundary cracking during creep in air.

深く鋭角的な割れ先端部に到達するまでに酸素は酸化に費やされてしまうが、窒素は十分に残存しているため割れ先端部で窒素が合金中に侵入し拡散する。

Photo. 5 (a) では割れ先端部から試験中心部へ向かって π 相の大きさはしだいに減少している。したがって、粒界での拡散が先行し、粒界 α_2/γ 界面で π 相が析出して、時間の経過に伴い α_2 相は π 相へ変化していくものと思われる。すなわち、大気中クリーブにおいて、このような窒化現象が認められるのは、クリーブ変形に伴い表面割れ先端部が開裂して、酸化皮膜が十分に生成していない割れ内表面で窒素が吸収されやすいためと推論される。

3.3 π 相の析出に伴う高温クリーブ特性の変化

ところで、1000°C 付近の大気中で Ni-Cr-W 系合金について長時間のクリーブ破断試験を行った研究はいくつか認められる^{11)~15)}が、本研究のように長時間のクリーブ中に π 相が析出することもあるので、 π 相の析出が高温クリーブ特性に及ぼす効果を明らかにしておくことは重要であろう。本節ではこの点について実験結果を述べる。

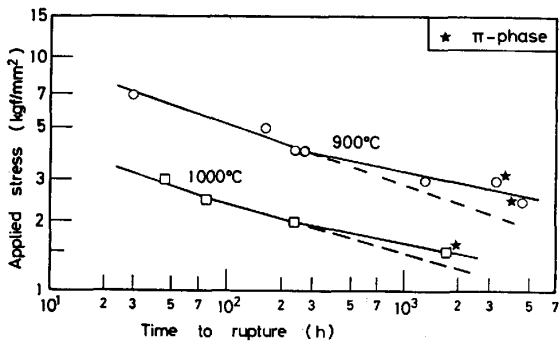


Fig. 5. Stress-rupture curves of the alloy 20W at 900 and 1000°C. ★ Specimens in which π-phase was observed.

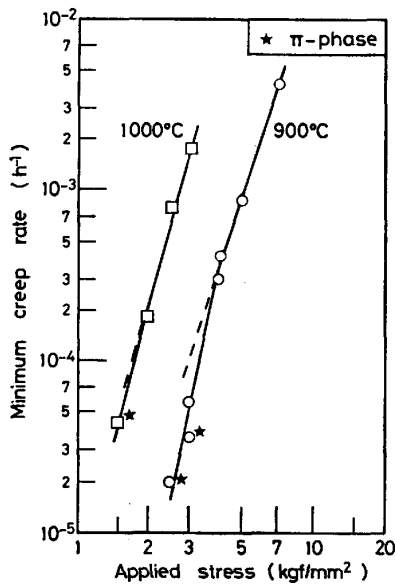


Fig. 6. Stress-minimum creep rate curves of the alloy 20W at 900 and 1000°C. ★ Specimens in which π-phase was observed.

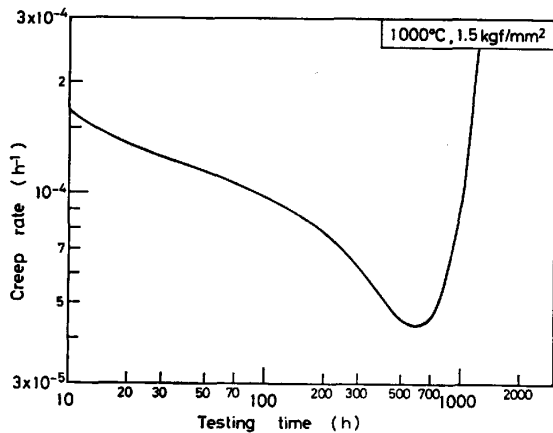


Fig. 7. Creep rate-testing time curve of the alloy 20w at 1000°C-1.5 kgf/mm².

20W の 900 及び 1000°C における応力-破断時間曲線を Fig. 5 に示す。両温度とも π 相の析出が認められた試料 (★印) の破断時間は、短時間側からの外挿によ

り予想される値 (破線で示した) に比べ長時間側にかなりずれている。

Fig. 6 に 20W の 900 及び 1000°C における応力-最小クリープ速度曲線を示す。900°C では π 相が析出した試料の最小クリープ速度は高応力側のデータからの外挿により予想される値 (破線で示す) に比べて若干小さく、1000°C ではほとんど差はない。

1000°C、応力 1.5 kgf/mm² でのクリープ速度-時間曲線を Fig. 7 に示す。クリープ速度は約 600 h まで試験時間の経過とともに連続的に減少する。Fig. 1 によれば、約 300 h を超えると破断材では π 相の析出可能な時間域に達している。しかし、Fig. 7 では最小クリープ速度を示す時間域においては窒化のために必要な表面割れが生じている可能性もあるが、試料内部へと伝播してはいないと推定されるため、窒化による π 相の形成はこの時間域においてははまだほとんど進行していないものと思われる。したがって、この場合、長時間にわたるクリープ速度の連続的な減少は、その大半が α₂ 相の粒界析出量の増加に伴う強化¹⁾によるものであり、クリープ抵抗に及ぼす π 相の影響は小さいと推察される。

900 及び 1000°C でのクリープ破断時間と破断伸びの関係を Fig. 8 に示す。両温度とも α₂ 相のみが析出した試料の破断伸びは 10% 程度であるが、π 相が析出した試料では 30% 近い大きな値を示す。この破断延性の増加は粒界 α₂ 相の析出量の増加によるとも考えられる²⁾が、破断伸びは π 相の析出とよく対応して急激に増大しているため、この π 相の析出が関連していると思われる。

そこで、加速クリープ段階の長さ (t_i) のクリープ寿命 (t_r) に対する割合、t_i/t_r を求め破断時間に対し整理して Fig. 9 に示す。900、1000°C の両温度とも π 相が析出しない試料での t_i/t_r はいずれも約 0.4 であるが、π 相が析出したものはほぼ 0.6 を示し、加速域が相

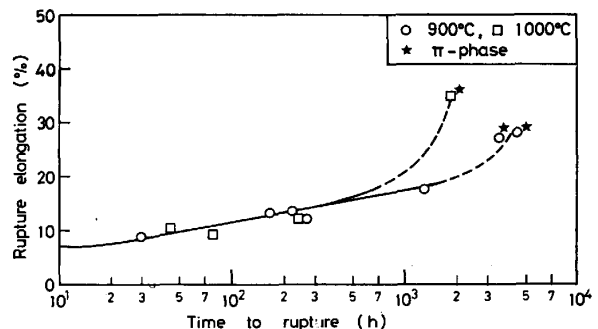


Fig. 8. Change in rupture elongation of the alloy 20W due to the precipitation of π-phase at 900 and 1000°C. ★ Specimens in which π-phase was observed.

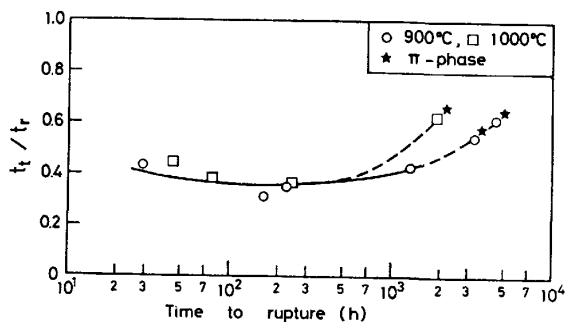


Fig. 9. Variation in the ratio of the tertiary creep duration to creep life with time to rupture for the alloy 20W crept at 900 and 1000°C. ★ Specimens in which π -phase was observed.

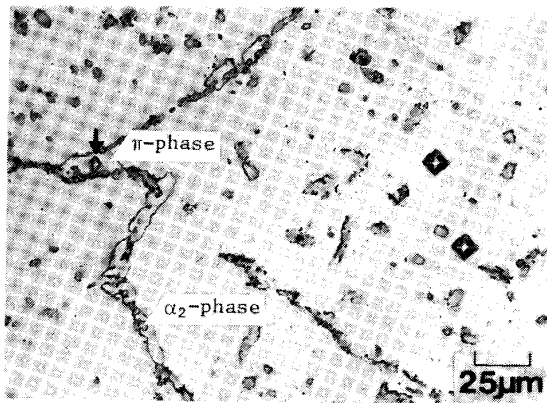


Photo. 6. Optical microstructure, showing the difference in the microhardness impressions between π -phase and γ -matrix of the specimen crept at 900°C for 4526 h.

対的に延長することがわかる。このことより、 π 相は割れの伝播を抑制する効果があるものと推察される。割れの伝播を抑制する要因としては(1) π 相の形状、(2) π 相の硬さなどの物理的、化学的性質などが考えられる。 π 相は塊状であるが、その外形は比較的複雑であるため、割れの伝播を抑制することもありうるように思われる。また、900°C、4526 h 破断材に析出した π 相及びその近傍の γ 素地に微小硬さ試験機(荷重 50 g)により圧痕を付し、その光顕組織を Photo. 6 に示す。圧痕の大きさから推定される γ 素地の硬さは HV 約 200、 π 相のそれは約 700 であり、 π 相は γ 素地に比べかなり硬い。しかし、 σ 相や炭化物ほどには硬くはないため、破断延性を低下させなかつたものと推察される。

以上のように、大気中で 20W のクリープ破断試験を行うと、表面割れを通しての窒化現象により π 相が析出するが、これはクリープ特性を劣化させず、むしろ破断時間及び破断延性を増加させる傾向を示すことが見出された。したがって、大気中での長時間データを参考に

して、このような合金系を大気以外の雰囲気中で用いる場合、大気中のデータには π 相の析出に伴う前述した効果が含まれていることもあり、破断強さを過大に評価する恐れがあることを考慮する必要がある。

4. 結 言

本研究では Ni-20Cr-20W 合金について大気中、長時間のクリープ破断試験を行うと、平衡析出相である α_2 相とは別の第3相が析出することに着目し、第3相の析出挙動及びこの相のクリープ特性に及ぼす効果を検討して、以下の結論を得た。

(1) 900°C では約 2000 h、1000°C では約 300 h を超えたクリープ破断材で α_2 相に接して第3相の析出が認められる。また、この相は表面からの粒界割れ先端部近傍に多く析出し、単純時効材では全く観察されない。

(2) WDX による元素分析から、この相は窒素を含み、W及び Cr 含有量は高いことが確かめられ、また、X線回折により、 β -Mn 構造の窒化物、 π 相であると同定された。

(3) (1)及び(2)の結果より、Ni-20Cr-20W 合金について大気中での長時間クリープ試験を行うと、クリープ変形中に生じた表面割れ先端部より大気中の窒素が母材中に拡散侵入して、 γ/α_2 相界面で窒化物、 π 相を析出させるものと推論される。

(4) 900 及び 1000°C でのクリープ試験において π 相が析出する長時間側でもクリープ抵抗は劣化せず、破断時間は短時間データから外挿した値より長くなり、また破断延性が増加するが、 α_2 相とともに π 相の析出もそれらの一因と考えられる。

本研究は昭和 56・57 年度、文部省科学研究費補助金・一般研究 A によつたことを付記して謝意を表します。

文 献

- 1) R. TANAKA, M. KIKUCHI, T. MATSUO, S. TAKEDA, H. NISHIKAWA, T. ICHIHARA and M. KAJIHARA: Proc. 4th Intern. Symposium on Superalloys (1980), p. 481[ASM]
- 2) T. MATSUO, R. TANAKA, T. ICHIHARA and K. OHMURA: Proc. 3rd JIM Intern. Symposium on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys (1983), p. 577
- 3) 田中良平, 松尾 孝: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 226
- 4) 菊池 実, 武田修一, 梶原正憲, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 19 (1981), p. 141
- 5) 菊池 実, 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 22 (1981), p. 31
- 6) 菊池 実, 長倉繁磨, 桶谷繁雄: 鉄と鋼, 57

- (1971), p. 1009
- 7) *W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY and F. BENESOVSKI: Mh. Chem., 95 (1964), p. 1212*
- 8) *M. KIKUCHI, S. WAKITA and R. TANAKA: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 226*
- 9) 脇田三郎, 菊池 実, 田中良平: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2418
- 10) 雑賀喜規, 大友 晁, 美野和明: 学振 123 委研究報告, 15 (1974), p. 155
- 11) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1031
- 12) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1013
- 13) 通商産業省工業技術院, 科学技術庁金属材料技術研究所編: 高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発 [超耐熱合金の研究開発]—最終成果報告書
- 14) 今井勇之進, 増本 健: 日本金属学会会報, 1 (1962), p. 411