

© 1986 ISIJ

# Ni-20Cr-Nb-W 系合金の高温クリープ特性 に及ぼす粒界析出相の効果

論文

竹山雅夫\*・川崎 薫\*<sup>2</sup>・松尾 孝\*<sup>3</sup>・田中良平\*<sup>4</sup>

## Effect of Grain Boundary Precipitates on High Temperature Creep Properties of Ni-20Cr-Nb-W Alloys

Masao TAKEYAMA, Kaoru KAWASAKI, Takashi MATSUO and Ryohei TANAKA

## Synopsis :

Creep properties and microstructure of Ni-20Cr-Nb-W alloys containing variable amounts of niobium and tungsten were investigated at 900 and 1 000°C, focusing on a role of grain boundary precipitates. The alloys with higher niobium content, in which the Widmanstätten type  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Nb phase precipitates after its precipitation at grain boundaries, showed a relatively small minimum creep rate at 900°C accompanied by the degradation of rupture elongation. The effect of the time lag between the in-grain and grain boundary precipitations of the  $\beta$ -phase on the creep resistance of the alloys was evaluated by observing their creep rate-time curves. When the tungsten content of a Ni-20Cr-3Nb-13W alloy increased up to 17 wt%, marked improvement of creep properties was found under lower stress levels and it is strongly correlated to the grain boundary precipitation of the  $\alpha_2$ -W phase which occurs after that of the  $\beta$ -phase. It is concluded that the grain boundary precipitation strengthening effect due to such dual phases as  $\beta$  and  $\alpha_2$  is one of most effective methods for improving the creep strength.

### 1. 緒 言

Ni-Cr-W 系合金は高温ガス炉の中間熱交換器用候補合金として我が国で研究開発が進められてきたが、著者らは Ni-20Cr-20W 合金を用いてこの合金系の高温クリープにおけるWの強化機構を検討し、この合金系の優れた抗クリープ性はWの固溶強化に加えて  $\alpha_2$ -W 相による粒界析出強化が働くことに起因すると報告した<sup>1)2)</sup>。

ところで、Nb は Inconel 718 合金をはじめ種々の超耐熱合金に添加されている<sup>3)</sup>が、Ni 基合金での Nb の固溶限は Fe 基合金でのそれに比べて大きく<sup>4)5)</sup>、固溶限を超えて添加すると 900~1 000°C では金属間化合物 Ni<sub>3</sub>Nb- $\beta$  相が析出するため<sup>6)7)</sup>、W添加の場合と同様、固溶強化と  $\beta$  相による粒界析出強化が期待される。

そこで、著者らは Ni-20Cr 合金に Nb を最高 6 wt% まで添加して、900 及び 1 000°C での高温クリープ特性に及ぼす Nb の効果を調べ、Nb は約 4 wt% までは固溶し、それによる強化の程度は単位原子%当たりで比較するとWより大きく、さらに Nb 量が増加すると  $\beta$  相による粒界析出強化も加わることを明らかにした<sup>8)9)</sup>。

しかし、 $\beta$  相の粒界析出に続いて粒内にもウドマンステッテン状  $\beta$  相が析出し、これはクリープ抵抗を増加させるが、破断延性を著しく低下させることも示した。従つて、Nb はそれ自体による固溶強化と  $\beta$  相による粒界析出強化のみが働き、ウドマンステッテン状析出は生じないようにその添加量を適当に選べば、Ni-Cr-W系合金のクリープ特性向上に有効な第4元素として役立つものと期待される。

そこで本研究では、Nb の添加量を 900°C での固溶限以下である 3~4 wt% とし、代わりに W を 10~17 wt% とした4種の Ni-20Cr-Nb-W 系合金のクリープ特性を調べ、主に粒界析出相の種類及び形態変化とクリープ特性との関連を検討した。

### 2. 供試材及び実験方法

供試材は Table 1 に示すように炭素の影響を無視できるくらい低くした Ni-20Cr-4Nb-10W 合金 (記号: NW10) と Ni-20Cr-3Nb-13W 合金 (NW13) の2合金に加えて、NW13 のW量を増加させ 15 及び 17 wt% とした2合金 (NW15 及び NW17) の計4合金である。

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 9 月 9 日受付 (Received Sep. 9, 1985)

\* 東京工業大学大学院 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

\*<sup>2</sup> 東京工業大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Now Nippon Steel Corp.)

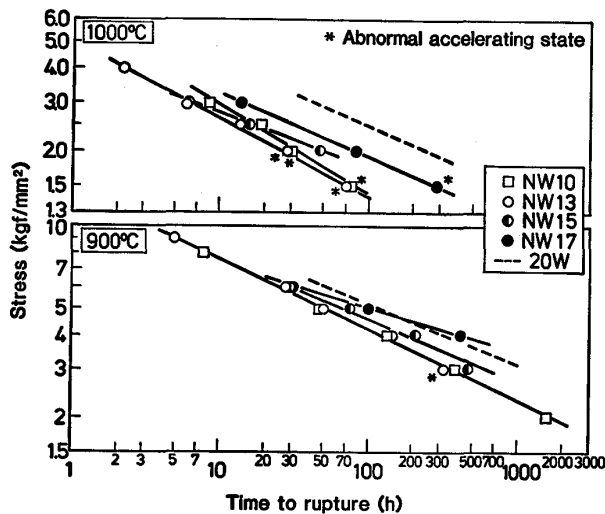
\*<sup>3</sup> 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

\*<sup>4</sup> 東京工業大学総合理工学研究科 工博 (Graduate School of Science and Engineering at Nagatsuda, Tokyo Institute of Technology)

Table 1. Chemical composition (wt%) and heat treatments of alloys studied.

Alloy	C	Si	Mn	Cr	Nb	W	Ni	Heat treatment
NW10	0.011	0.06	0.21	20.90	4.14	10.02	Bal.	1 200°C × 1h → W. Q.
NW13	0.009	0.13	0.47	21.16	2.89	12.83	Bal.	1 250°C × 1h → W. Q.
NW15	0.006	—	0.34	20.41	3.13	15.43	Bal.	
NW17	0.004	—	0.28	20.32	3.16	16.90	Bal.	
20W	0.011	0.43	0.25	20.76	—	20.01	Bal.	

Grain diameter: NW10-198  $\mu\text{m}$ , NW13-275  $\mu\text{m}$ , NW15-229  $\mu\text{m}$   
NW17-166  $\mu\text{m}$ , 20W-246  $\mu\text{m}$  - : not added



\*: Extrapolated time to rupture because of abnormal accelerated creep

Fig. 1. Stress-rupture curves of NW10, NW13, NW15, NW17 and 20W at 900 and 1000°C.

なお、比較材として Ni-20Cr-20W 合金 (20W)<sup>1)10)</sup> も用いた。これらの合金は真空高周波炉で各 4 kg 溶製し、13 mm 角棒に熱間鍛伸した後、Table 1 中に併記した熱処理を施して結晶粒径を約 200  $\mu\text{m}$  に調整した。

クリープ試験は 900 及び 1000°C、応力 1.5~9 kgf/mm<sup>2</sup> の範囲で行い、また、両温度において最長 1000 h までの単純時効も行った。破断材及び時効材の組織観察には顕微鏡及び走査電顕を用い、析出相の同定は 10% 塩酸アルコール溶液を用いて電解抽出した残渣のデフラクトメーターによる X 線回折にて行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 Nb 及び W 量の変化に伴うクリープ特性の変化

4 合金の 900 及び 1000°C における  $\sigma$ - $t_r$  曲線 (応力-破断時間曲線) を 20W の結果と併せて Fig. 1 に

† 加速クリープ域で変曲点を生じ、破断時間が異常に長くなる現象で、高温、低応力において長時間のクリープ中に生じた表面き裂の先端部に空気が侵入して酸化物及び窒化物が生成し、き裂が充填されるため、その先端部が鈍化して割れの進展が著しく遅れることによつて生じるものとされている<sup>11)12)</sup>。

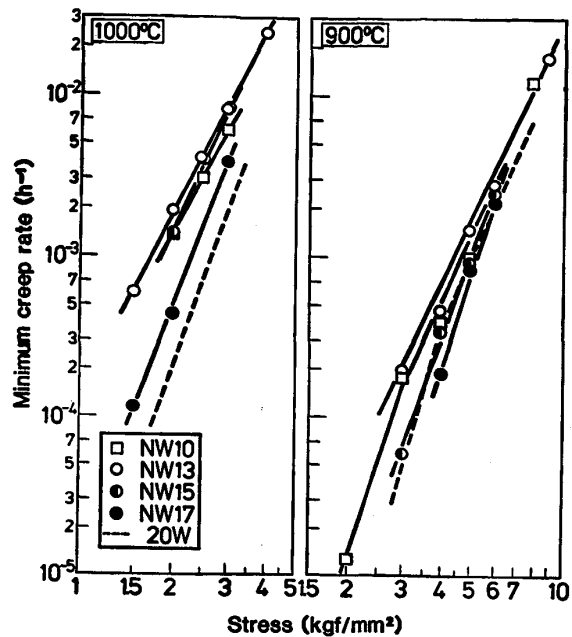
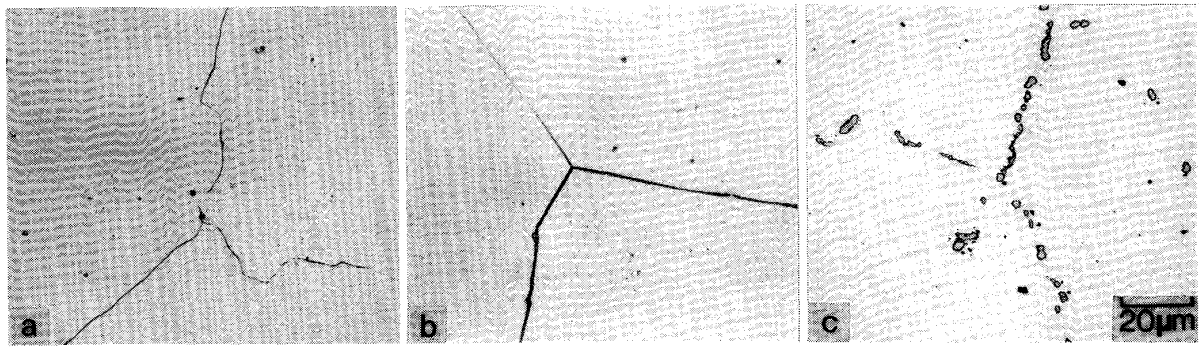


Fig. 2. Stress-minimum creep rate curves of NW10, NW13, NW15, NW17 and 20W at 900 and 1000°C.

示す。なお、異常クリープ<sup>†</sup>を生じた試料については \* 印を付し、異常と認められるまでの時間を  $t_r$  とした。いずれの温度においても NW10 及び NW13 の  $t_r$  に差は認められないが、1000°C、短時間側では NW10 の  $t_r$  がわずかに長い。NW13 に比べ W 量が多い NW15 及び NW17 の  $t_r$  はいずれの温度においても延長するが、その程度は低応力側で、また、NW17 で大きい。なお、NW17 の  $t_r$  は 1000°C では 20W よりも短い、900°C の低応力側では 20W と同程度である。

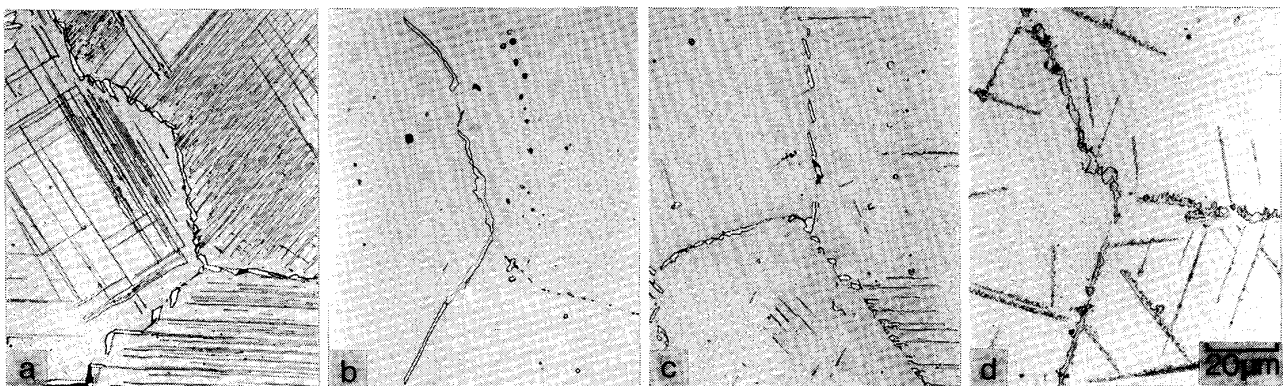
各合金の 900 及び 1000°C における  $\sigma$ - $\dot{\epsilon}_m$  曲線 (応力-最小クリープ速度曲線) を 20W の結果と併せて Fig. 2 に示す。NW10 の  $\dot{\epsilon}_m$  は 1000°C において NW13 に比べ小さな値を示すが、900°C では、両合金での差はほとんどない。しかし、NW10 の  $\dot{\epsilon}_m$  は 900°C、低応力側で大きく減少する。NW15 及び NW17 の  $\dot{\epsilon}_m$  は NW13 に比べ減少し、減少の程度はとくに NW17 の 1000°C、低応力側で大きい。なお、NW17 の  $\dot{\epsilon}_m$  は 1000°C では 20W よりも大きな値を示すが、900°C の低応力側では 20W より小さい。

次に、4 合金の破断伸び、 $\epsilon_r$  の  $t_r$  に対する変化を Fig. 3 に示す。なお、異常クリープを生じた試料については異常を起こすまでの伸びを  $\epsilon_r$  とした。いずれの温度においても 4 合金の  $\epsilon_r$  は 10% 前後であるが、NW17 は 1000°C、長時間側でわずかに大きな  $\epsilon_r$  を示し、また、NW10 は 900°C、1000 h を超えると 5% 以下の小さな  $\epsilon_r$  を示す。



a : NW10,  $t_r^* = 30h$                       b : NW15,  $t_r^* = 46h$                       c : NW17,  $t_r = 80.4h$   
 $t_r$  : Creep rupture time  $t_r^*$  : Extrapolated time because of abnormal accelerated creep

Photo. 1. Optical microstructures of NW10, NW15 and NW17 crept at 1000°C-2kgf/mm<sup>2</sup>.



a : NW10,  $t_r = 1586h$                       b : NW13,  $t_r^* = 320h$                       c : NW15,  $t_r = 469h$                       d : NW17,  $t_r = 413h$

Photo. 2. Optical microstructures of four alloys crept at 900°C for more than several hundred hours.

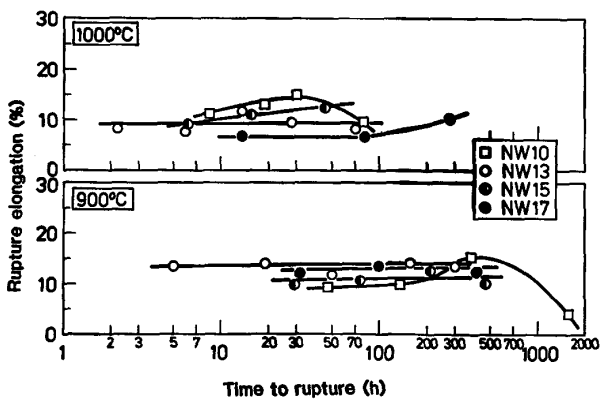


Fig. 3. Changes in rupture elongation with time to rupture of all alloys studied at 900 and 1000°C.

### 3.2 Nb 及び W 量の変化に伴う組織変化

Photo. 1 に 1000°C, 応力 2 kgf/mm<sup>2</sup> で破断した NW10<sup>†2</sup>, NW15<sup>†2</sup> 及び NW17 の光顕組織を示す。NW10 (a) 及び NW15 (b) はいずれも  $\gamma$  単相であり, 析出相は認められないが, NW17 (c) では粒界に連なつて析出した粒状及び塊状相が認められる。なお, NW13

<sup>†2</sup> 破断時間については異常クリープを生じるため推定値を用いた。

についても  $\gamma$  単相であることを確認した。

次に, 900°C において数 100 h を超えて破断した 4 合金の光顕組織を Photo. 2 に示す。NW10 の約 1600 h 破断材 (a) では粒界に塊状及び粒状相が析出しており, また, 粒内には多数のウドマンステッテン状の析出相が認められる。NW13 (b) の約 300 h 破断材<sup>†2</sup> では粒界に粒状及び棒状の析出相が認められるが, 粒内析出相はほとんど認められない。しかし, W 量を増した NW15 の 469 h 破断材 (c) では NW13 に比べ粒界析出相の量が増加し, また, 粒界近傍でウドマンステッテン状の析出相がわずかに認められる。さらに W 量を増した NW17 の 413 h 破断材 (d) では粒界の大半が塊状及び粒状相で覆われ, それらの形状は前記 3 合金に比べ複雑である。また, 粒内にもウドマンステッテン状の析出相がわずかに認められるが, NW10 のものとは異なり, 形状は複雑である。

ここで, NW17 の 900 及び 1000°C, 1000 h 単純時効材より電解抽出残渣を採取して X 線回折を行い, 析出相を同定した。その結果を Table 2 に示す。これより,

Table 2. X-ray diffraction data of precipitates electrolytically extracted from NW17 after aging at 900 and 1000°C for 1000h.

900°C		1000°C		$\alpha_2$ -phase*		$\beta$ -phase <sup>13)</sup>	
$d_{obs}$ (Å)	$I_{obs}$	$d_{obs}$ (Å)	$I_{obs}$	$d_{cat}$ (Å)	$I_{cat}$	$d_{cat}$ (Å)	$I_{cat}$
2.263	vw					2.265	20
2.230	vst	2.235	vst	2.238	100	2.229	35
2.112	w					2.124	100
2.000	w					2.001	75
1.980	w					1.973	75
1.576	m	1.579	m	1.582	15		
1.287	m	1.289	st	1.292	23	1.303	20
1.115	w	1.116	m	1.118	8	1.111	15
0.998	w	0.998	m	1.000	11	1.095	10
0.911	vw	0.911	w	0.913	4		

\*: ASTM Card, 4-0806

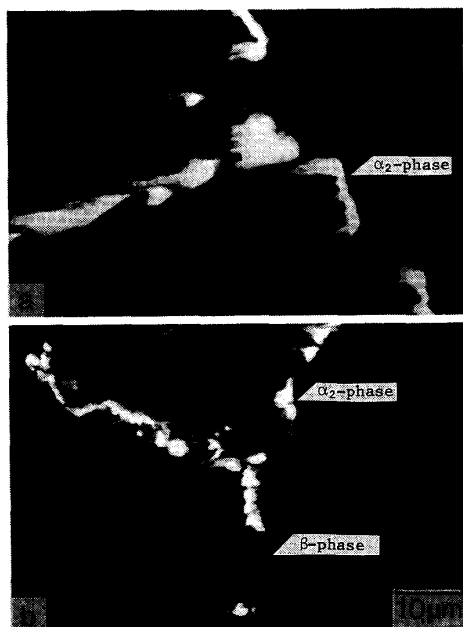


Photo. 3. Reflective electron images of NW17 aged for 1000h at 1000°C (a) and 900°C (b).

NW17 の 1000 及び 900°C での析出相はそれぞれ  $\alpha_2$  相及び  $\alpha_2$  相と  $\beta$  相であると同定される。

Photo. 3 に上述した NW17 の反射電子像を示す。1000°C, 1000 h 時効材 (a) では白いコントラストの相のみが粒界に連なって析出し、一方、900°C, 1000 h 時効材 (b) の粒界では灰色のコントラストの相を覆うように白いコントラストの相が認められる。この白いコントラストを呈する相がより重い元素の W からなる  $\alpha_2$  相、一方、灰色のコントラストの相は  $\beta$  相と判定される。同様の方法を用いて各合金の析出相を同定したところ、NW10 及び NW13 の 900°C 破断材で認められた析出相は  $\beta$  相であり、NW15 では  $\beta$  相に加えて  $\alpha_2$  相がわずかに析出していることが確認された。

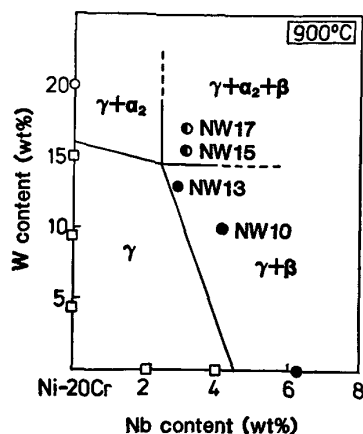


Fig. 4. Solubility limit and second phases of Ni-20Cr-Nb-W alloys at 900°C after creep testing and aging for more than several hundred hours.

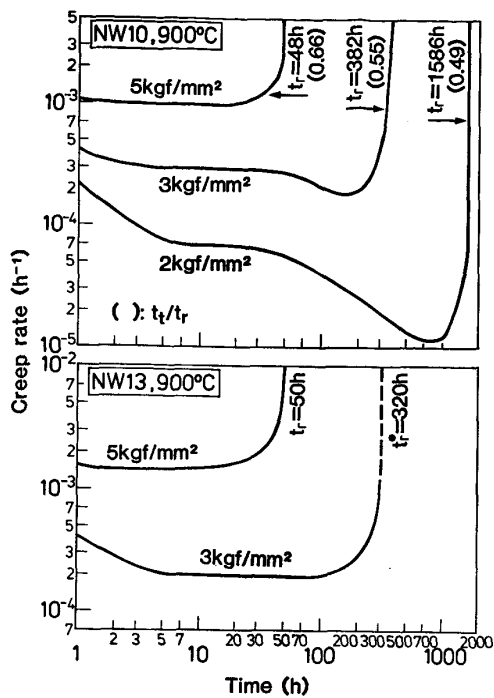
### 3.3 Ni-20Cr-Nb-W 系合金のクリープ特性と組織との関係

900°C 破断材及び後述する時効材について組織観察により析出相の有無及び種類を判定するとともに、すでに報告した Ni-20Cr-W<sup>10)</sup> 及び Ni-20Cr-Nb 系合金<sup>8)9)</sup> の 900°C クリープ破断材での結果をも併せて、Ni-20Cr-Nb-W 系合金の固溶限及び析出する第二相の種類を求め、これを Fig. 4 に示す。NW10 及び NW13 の 2 合金は  $\gamma + \beta$  の領域に、また、NW15 及び NW17 は  $\gamma + \beta + \alpha_2$  の領域に位置する。なお、1000°C についても同様に検討した結果、NW15 及び NW17 は  $\gamma + \alpha_2$  の領域にあり他の 2 合金はいずれも  $\gamma$  単相領域にあることが確認された。

このように、NW10 及び NW13 は 900°C において  $\gamma + \beta$  2 相領域にあるが、前述した破断材の組織観察より、NW13 では  $\beta$  相が粒界にのみ析出するのに対し、NW10 では粒界のほか粒内にも析出し、その形態は大きく異なる。そこで、まず NW10 及び NW13 の 2 合金についてクリープ特性の差異と  $\beta$  相の形態変化との関連を検討し、次に、NW13, NW15 及び NW17 の 3 合金を比較して Ni-20Cr-3Nb-W 系合金のクリープ特性に及ぼす W の効果を明らかにし、さらに  $\beta$  及び  $\alpha_2$  相の粒界析出がクリープ特性に及ぼす効果について検討した。

#### 3.3.1 NW10 及び NW13 のクリープ特性と $\beta$ 相の形態変化との関連

NW10 及び NW13 の両合金では 1000°C でのクリープ特性に大きな差は認められず、また、両合金ともに  $\gamma$  単相であった。すなわち、Ni-20Cr-3Nb-10W を基準とした場合、これに W を 3% 添加 (NW13) しても、



$t_i/t_r$ : Ratio of the tertiary creep duration to rupture life  
 Fig. 5. Creep rate-time curves of NW10 and NW13 under various stresses at 900°C.

また、Nb を 1% 添加 (NW10) してもクリープ特性は同程度であり、Nb 1 wt% (0.63 at%) の固溶強化は W 3 wt% (1.1 at%) のそれにほぼ相当する。したがって、W に比べ Nb による固溶強化の程度はより大きいことがわかる。

一方、900°C では両合金の  $t_r$  にはほとんど差はなかったが、Fig. 2 に示したように、NW10 の  $\dot{\epsilon}_m$  は低応力側で大きく減少し、破断延性も著しく劣化した。また、前述したように両合金での  $\beta$  相の析出形態は大きく異なる。なお、粒内  $\beta$  相の析出に伴うクリープ抵抗の増加は Ni-Cr-Nb 系合金でも認められている<sup>8)9)14)</sup>。

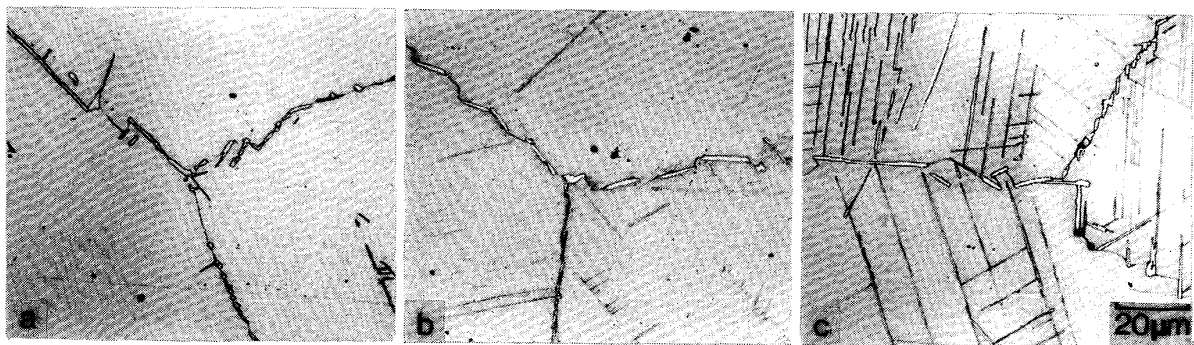
そこで、両合金について 900°C の各応力での  $\dot{\epsilon}$ - $t$  曲線 (クリープ速度-時間曲線) を求め、これを Fig. 5 に示す。なお、NW10 については  $t_r$  に対する加速域、

$t_i$  の割合、 $t_i/t_r$  の値を図中に併せて示す。NW10 は高応力の 5 kgf/mm<sup>2</sup> の場合には約 3 h でほぼ一定の  $\dot{\epsilon}$  を示し、約 20 h を超えると加速して破断に至る。しかし、応力が 3 及び 2 kgf/mm<sup>2</sup> に低下すると、数 h で一定の  $\dot{\epsilon}$  に達するが、約 50 h を超えると  $\dot{\epsilon}$  は再び減少する。また、この減少の程度は応力が低いほど大きく、2 kgf/mm<sup>2</sup> の場合には約 1000 h 近くまで  $\dot{\epsilon}$  は減少し、最小値を示した後加速して破断に至り、 $t_i/t_r$  の値は 0.49 と最も小さい。一方、NW13 の  $\dot{\epsilon}$ - $t$  曲線においては、応力が低くてもそのような傾向は全く認められなかった。したがって、NW10 の  $\dot{\epsilon}$ - $t$  曲線において約 50 h を超えると  $\dot{\epsilon}$  が減少するのは  $\beta$  相の粒内析出と密接に関連しているものと考えられる。

そこで、900°C、応力 5、4 及び 3 kgf/mm<sup>2</sup> で破断した NW10 の顕微鏡組織を Photo. 4 に示す。約 50 h 破断材 (a) では  $\beta$  相は粒界でのみ析出しているが、約 130 h 破断材 (b) では粒内でも針状の  $\beta$  相がわずかに認められ、さらに約 380 h 破断材 (c) ではウドマンステッテン状に析出した多量の粒内  $\beta$  相が認められる。したがって、 $\beta$  相の粒内析出は 100 h を超えると急速に進行し、これは NW10 の  $\dot{\epsilon}$ - $t$  曲線において  $\dot{\epsilon}$  が再び減少する時間域にほぼ対応していることがわかる。

これらのことより、 $\beta$  相の粒界及び粒内での析出開始時期が異なる場合、それらのクリープ抵抗に及ぼす効果は  $\dot{\epsilon}$ - $t$  曲線における  $\dot{\epsilon}$  の異常な変化として認められ、これによりその効果を評価できるものと結論される。

次に、両合金の 900°C における  $\dot{\epsilon}_m$  と  $t_r$  との関係を Fig. 6 に示す。なお、 $\beta$  相の析出形態の変化についても同図に併せて示す。いずれの合金においても  $\beta$  相が粒界でのみ析出する時間域においては  $\dot{\epsilon}_m$  と  $t_r$  とはほぼ一本の直線で整理されるが、 $\beta$  相が粒内でウドマンステッテン状に析出した最も長時間側での NW10 のプロットは、この直線より  $t_r$  が短い側にずれている。これは Fig. 5 に示した  $\dot{\epsilon}$ - $t$  曲線において、 $t_i/t_r$  の値が低応



a :  $t_r = 48h$  ( $\sigma = 5 \text{ kgf/mm}^2$ )

b :  $t_r = 133h$  ( $\sigma = 4 \text{ kgf/mm}^2$ )

c :  $t_r = 382h$  ( $\sigma = 3 \text{ kgf/mm}^2$ )

Photo. 4. Changes in microstructures with testing time of NW10 crept at 900°C.

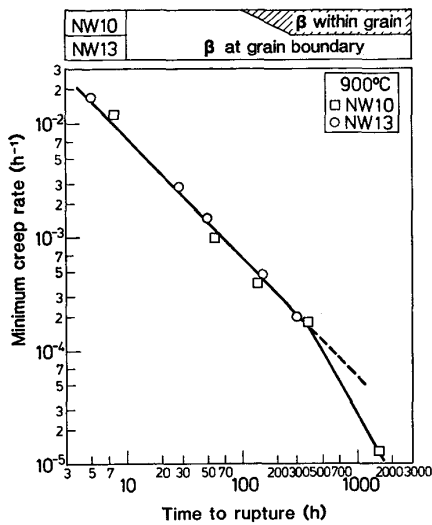


Fig. 6. Relation between minimum creep rate and time to rupture of NW10 and NW13 at 900°C, with the change in  $\beta$ -phase morphology.

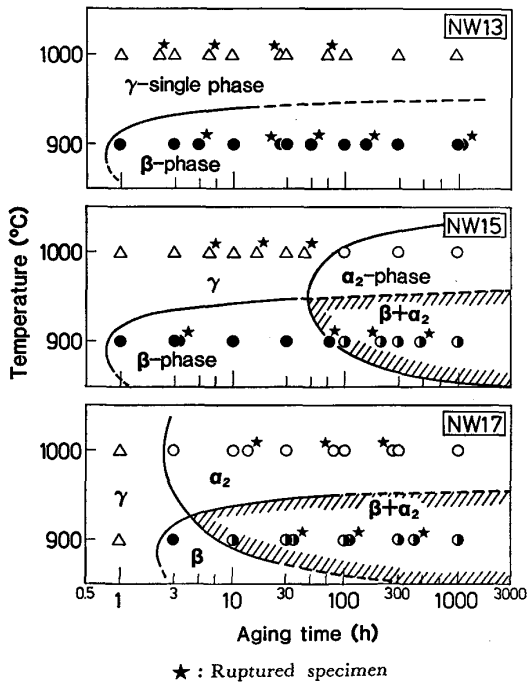


Fig. 7. TTP diagram of NW13, NW15 and NW17.

力のものほど小さいこと、すなわち、相対的に加速域が短くなることと関連している。これは、ウドマンステッテン状  $\beta$  相の析出が割れの発生及び伝播を促進して  $t_r$  を短くするとともに、大きな延性低下を導いたものと推論される。

したがって、これらの合金系において長時間側の強度改善を考えた場合、 $\beta$  相の粒内析出は避けるべきであつて、 $\beta$  相は NW13 のように粒界析出強化相としての

み働くように Nb 量を制御することが重要である。

### 3.3.2 Ni-20Cr-3Nb-W 系合金の高温クリープ特性に及ぼすWの効果と粒界析出相との関係

前述したように、1000°C において NW13 は  $\gamma$  単相であり、NW15 及び NW17 の両合金では  $\alpha_2$  相が析出する。また、900°C においては、NW13 では  $\beta$  相、NW15 及び NW17 には  $\beta$  相と  $\alpha_2$  相とが析出する。そこで、各合金に最長 1000 h までの単純時効を施し、析出相の種類を判定して温度-時間-析出相 (TTP) 図を求め、これを Fig. 7 に示す。なお、破断材での結果も図中に併せて示し、これらには★印を付した。1000°C では、NW15 及び NW17 はそれぞれ約 100 及び 3 h で  $\alpha_2$  相が析出する。なお、NW15 での  $\alpha_2$  相の析出量は少ない。一方、900°C では、 $\beta$  相がいずれの合金においても数 h で析出するが、NW15 及び NW17 ではそれぞれ約 100 及び 30 h を超えると  $\alpha_2$  相も析出する。なお、 $\alpha_2$  相の析出量は 100 h を超えると大きく増加することも確認された。

次に、1000 及び 900°C の各応力でのW量の増加に伴う Ni-20Cr-3Nb-W 系合金の  $\dot{\epsilon}_m$  の変化を Fig. 8 に示す。なお、 $\alpha_2$  相が析出する試料については図中のプロットを●印で示した。いずれの温度においてもW量が増すと  $\dot{\epsilon}_m$  は減少するが、その減少の割合は応力が低いほど大きく、また、W量を 15 から 17 wt% へ増加させた場合に大きい。これらのW量による効果の違いは図中に●印で示した  $\alpha_2$  相の析出と 1000°C の場合はよく一致しているが、900°C では応力 4 kgf/mm<sup>2</sup> の場

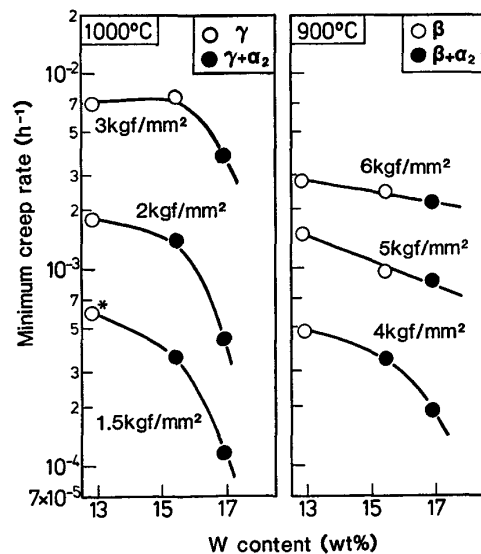


Fig. 8. Effect of W on minimum creep rate of Ni-20Cr-3Nb-W alloy at 900 and 1000°C under various stresses.

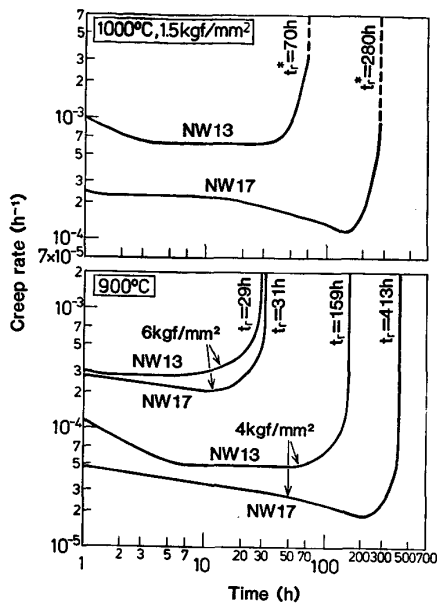


Fig. 9. Creep rate-time curves of NW13 and NW17 at 1000°C-1.5kgf/mm<sup>2</sup> and at 900°C-4 and 6 kgf/mm<sup>2</sup>.

合にそのような傾向がみられる。したがって、 $\alpha_2$  相が析出すると  $\dot{\epsilon}_m$  が大きく減少するといえる。

ところで、前節において、 $\beta$  相は粒界及び粒内での析出開始時期が異なり、それぞれの析出に対応したクリープ抵抗の増加は  $\dot{\epsilon}-t$  曲線の変化によつて確認されることを示した。

そこで、1000°Cにおいて $\alpha_2$ 相が析出し、また、900°Cにおいては $\beta$ 相に遅れて $\alpha_2$ 相が析出するNW17の1000°C、応力1.5 kgf/mm<sup>2</sup>及び900°C、応力6及び4 kgf/mm<sup>2</sup>の $\dot{\epsilon}-t$ 曲線をNW13の結果と併せてFig. 9に示す。1000°Cでは、NW13は広い定常域を示すが、NW17は約10hを超えると $\dot{\epsilon}$ は時々刻々に減少し、 $\dot{\epsilon}_m$ はNW13の値に比べ約1/5にまで減少する。なお、10hはFig. 7に示した $\alpha_2$ 相の析出開始時期とほぼ一致するので、この時間を超えて生じる $\dot{\epsilon}$ の減少は主として $\alpha_2$ 相による粒界析出強化に起因すると推論される。一方、900°Cの場合、応力6 kgf/mm<sup>2</sup>では両合金の曲線に大きな差は認められないが、応力が4 kgf/mm<sup>2</sup>に低下するとNW17の $\dot{\epsilon}$ は負荷直後からゆるやかに減少し、約100hを超えるとさらに大きく減少する。これは $\beta$ 相に続いて $\alpha_2$ 相が粒界に析出し、粒界析出強化量が増加したためと推察される。しかし、NW17は長時間側でPhoto. 2に示したように、少量の $\beta$ 相が粒内でウドマンステッテン状に析出するため、このクリープ抵抗に及ぼす効果も検討する必要がある。

そこで、NW17の900°C、100及び300h時効材の光顕組織をPhoto. 5に示す。いずれの時効材において

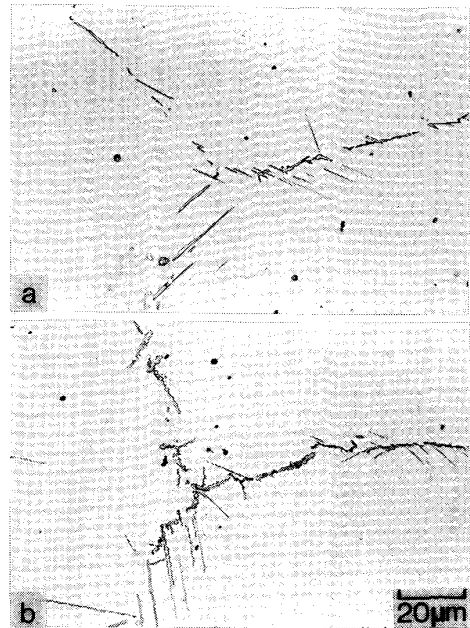
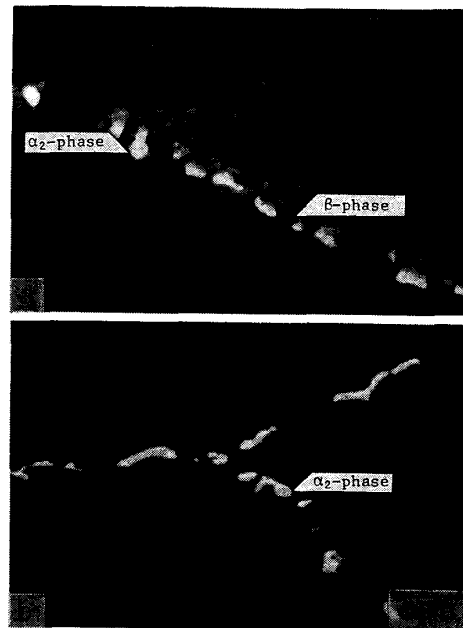


Photo. 5. Optical microstructures of NW17 aged at 900°C for 100h(a) and 300h(b).



a : NW17,  $t_r=413h$  b : 20W,  $t_r=267h$

Photo. 6. Reflective electron images of NW17 and 20W crept at 900°C-4kgf/mm<sup>2</sup>, showing a difference of the morphology of precipitates at the grain boundaries.

も粒内 $\beta$ 相の析出量は少なく、また、100h時効材(a)では粒界析出相はほぼ $\beta$ 相のみであるが、300h時効材(b)では $\beta$ 相に加えて $\alpha_2$ 相が析出し、粒界の大半がこれらの析出相で覆われるようになる。したがって、900°Cにおいて、NW17の $\dot{\epsilon}$ が100hを超えて時々刻

々に減少するのは主に  $\alpha_2$  相の粒界析出に起因すると結論される。

ところで、クリープ試験結果で述べたように、900°C、低応力側において、NW17 のクリープ破断強さ及びクリープ抵抗は 20 W のそれを上回る。そこで、NW17 及び 20 W の 900°C、応力 4 kgf/mm<sup>2</sup> 破断材の反射電子像を Photo. 6 に示す。NW17 (a) の粒界には  $\beta$  相に加えて多量の  $\alpha_2$  相が  $\beta$  相粒子の間を埋めるように、あるいは  $\beta$  相を覆うように析出しており、20 W (b) に析出した粒界  $\alpha_2$  相に比べて粒界に占める析出相の割合は大きいことがわかる。

このことから、NW17 の長時間側でのクリープ特性の向上は  $\beta$  相に続く  $\alpha_2$  相の粒界析出により粒界析出強化量が増加したことに起因し、このように析出開始時期の異なる複数の析出相による粒界析出強化はクリープ特性の向上に対して有望な強化方法であると結論される。

#### 4. 結 言

Ni-Cr-W 系合金のクリープ特性の向上に有効な第 4 元素としての Nb の効果を調べるため、4 種類の Ni-20Cr-Nb-W 系合金を用いて 900 及び 1000°C におけるクリープ特性を調べ、主に粒界析出相の種類及び形態変化とクリープ特性との関係を検討して、以下の結論を得た。

(1) Ni-20Cr-4Nb-10W (NW10) と Ni-20Cr-3Nb-13W 合金 (NW13) のクリープ破断強さはほぼ同程度であるが、900°C 長時間側では前者のクリープ抵抗は大きく増加し、また、破断延性は著しく劣化する。

両合金とも 1000°C では  $\gamma$  単相、900°C では  $\beta$  相が析出するが、NW13 では粒界にのみ析出するのに対し、NW10 においては短時間側で粒界に、その後 100 h を超えると粒内でウドマンステッテン状に多量に析出する。

これらのことより、NW10 において認められる 900°C、長時間側でのクリープ抵抗の増加は  $\beta$  相の粒内析出によるものであるが、この粒内析出は割れの発生及び伝播を促進するため破断延性を著しく劣化させるものと結論される。また、析出開始時期が互いに異なる 2 種類の相が析出する場合は、 $\epsilon$ - $t$  曲線よりそれらがクリープ抵抗に及ぼす効果を明確に評価できることを示した。

(2) Ni-20Cr-3Nb-13W 合金の W 量を最高 17 wt% まで増加させると、いずれの温度においても破断時間、クリープ抵抗はともに向上し、その効果は低応力側でとくに大きく、900°C では Ni-20Cr-20W 合金を上まわるクリープ破断強さを示す。

(3) W を 17 wt% まで添加すると 1000°C では  $\alpha_2$  相が析出し、900°C ではまず  $\beta$  相が短時間で粒界に析出した後、それらの粒子の間を埋めるように、あるいはこれを覆うように  $\alpha_2$  相が析出する。

(4) (2), (3) より、W 量の増加に伴う長時間側でのクリープ特性の向上は 1000°C では  $\alpha_2$  相、900°C では  $\beta$  及び  $\alpha_2$  両相による粒界析出強化に起因し、このように析出開始時期の異なる複数の相による粒界析出強化はクリープ特性の向上に対して有望な強化方法であると結論される。

本研究は財団法人日本証券奨学財団の助成金により行われたことを付記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 大村圭一, 市原留吉, 松尾 孝, 田中良平: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1319
- 2) R. TANAKA, M. KIKUCHI, T. MATSUO, S. TAKEDA, H. NISHIKAWA, T. ICHIHARA and M. KAJIHARA: Proc. 4th Int. Conference on Superalloys (1980), p. 481
- 3) C. T. SIMS: High Temp. Tech., 12 (1984), p. 185
- 4) W. G. MOFFATT: The Handbook of Binary Phase Diagrams (1978) [General Electric]
- 5) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 1011 [McGraw-Hill]
- 6) W. J. BOESH and H. B. CANADA: J. Met., 21 (1969), p. 34
- 7) D. R. MUZYKA: The Superalloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL (1972), p. 113 [John Wiley & Sons]
- 8) 稲積 透, 松尾 孝, 田中良平, 植木正憲: 学振 123 委研究報告, 22 (1981), p. 317
- 9) 植木正憲, 稲積 透, 松尾 孝, 田中良平: 高温学会誌, 10 (1984), p. 126
- 10) 市原留吉, 西川 廣, 松尾 孝, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 20 (1979), p. 263
- 11) 松尾 孝, 大村圭一, 田中良平: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1009
- 12) 板垣孟彦, 渡辺 亨, 依田連平: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 914
- 13) M. KAUFMAN and A. E. PALTY: Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1253
- 14) 稲積 透, 前田高德, 松尾 孝, 田中良平: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1350