

© 1989 ISIJ

## 論 文

Ni 基粒子分散強化合金のクリープ強度に  
およぼす  $\gamma'$  相量の効果楠 克之\*・川崎要造\*・中沢静夫\*・山崎道夫\*<sup>2</sup>Effects of the Amount of  $\gamma'$  Phase on the Creep Strength of the  
Dispersion Strengthened Ni-base Superalloys

Katsuyuki KUSUNOKI, Yozo KAWASAKI, Shizuo NAKAZAWA and Michio YAMAZAKI

## Synopsis :

Effect of the amount of  $\gamma'$  phase was studied on the creep strength of an oxide dispersion strengthened nickel-base superalloy TMO-2, and its related alloys in which the  $\gamma'$  content was varied from 35 to 75 %. At middle or low temperature (1 075 to 1 223 K), both the creep resistance and the rupture life increased with increasing the amount of the  $\gamma'$  phase. This is due to the fact that the creep deformation in this temperature range is accompanied by the shear of the  $\gamma'$  particles precipitated in the  $\gamma$  phase. At high temperature (1 323 K), neither the creep resistance nor the rupture life depended on the amount of the  $\gamma'$  phase. The creep deformation at this temperature is related to the growth of voids or cracks generated at around needle-like carbides precipitated upon creep testing. Creep rupture elongations were very small (1 ~ 4%) in all test conditions, and independent of the amount of the  $\gamma'$  phase. At temperatures below 1 233K, DOBES-MILICKA'S relation holds among the rupture elongations, rupture lives and the steady state creep rates.

Key words : Ni-base superalloys ; ODS ; creep ;  $\gamma'$  phase ; Mechanical Alloying (MA).

## 1. 緒 言

乾式アトリッターを用いた機械的合金化法 (Mechanical Alloying 法: MA 法)<sup>1)</sup> によって製造される Ni 基の酸化物粒子分散強化 (Oxide Dispersion Strengthened: ODS) 合金は、高温における優れたクリープ強度、及び、耐酸化性によって最近注目されている<sup>2)</sup>。そのクリープ強度は 1 000°C (1 273 K) 以上の温度では単結晶合金を含むすべての鑄造合金よりも優れている。これは、高温でも安定な酸化物粒子の分散強化によるものとされている。しかし、ODS 合金は一般に 850°C (1 123 K) 前後の中低温域では  $\gamma'$  析出強化型普通鑄造合金よりも弱いという特徴をもっている<sup>3)</sup>。この原因は現在のところ不明であるが、 $\gamma$  相よりも変形抵抗の高い  $\gamma'$  相を増量させることによって改善できると考えられる。

本報告では Ni 基の  $\gamma'$  相析出強化型 ODS 合金であり、 $\gamma'$  相を 55% 含む TMO-2<sup>4)5)</sup> の  $\gamma'$  相量を 35~75% の範囲で系統的に変化させた 4 種の合金を MA 法で製

造し、その高温クリープ特性、及び、結晶組織におよぼす  $\gamma'$  相量の効果を調べるとともに、得られた結果に対して考察を加えた。

## 2. 供試材及び実験方法

## 2.1 供試合金組成の決定

$\gamma'$  相を 55%, イットリア ( $Y_2O_3$ ) を 1.1 wt% 含む Ni 基の ODS 合金である TMO-2 の  $\gamma$  及び  $\gamma'$  相の組成 ( $X_i$ ,  $Y_i$ ) を変えずに、 $\gamma'$  相量 ( $f$ ) のみを 35, 65, 75% に変えた合金の組成 ( $Z_i$ ) を次式から決めた<sup>4)</sup>。

$$Z_i = f \cdot X_i + (1 - f) \cdot Y_i \dots \dots \dots (1)$$

(ここで、 $f$  はモル分率、 $i$  は成分元素の種類を示す添え字である。)

さらに、TMO-2 と等量の C, B,  $Y_2O_3$  (0.05 wt% C, 0.01 wt% B, 1.1 wt%  $Y_2O_3$ ) を含むように、全体の組成を調整して、それぞれの合金の平均組成を決めた。

Table 1 に供試合金の組成を示す。なお、本報告における「 $\gamma'$  相量」は約 1 173 K における値である。(これを、以後、設計  $\gamma'$  量、あるいは単に  $\gamma'$  量と呼ぶ。また、 $\gamma$

昭和 63 年 12 月 21 日受付 (Received Dec. 21, 1988)

\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

\*2 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Nominal composition (wt%) of the alloys.

$\gamma'$ (%)	Alloy	Ni	Al	Co	Cr	Ti	Ta	W	Mo	Zr	C	B	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
35	TMO-9	57.7	3.1	10.7	7.4	0.6	3.7	13.1	2.4	0.05	0.05	0.01	1.1
55	TMO-2	58.4	4.2	9.7	5.9	0.8	4.7	12.4	2.0	0.05	0.05	0.01	1.1
65	TMO-7	59.5	4.9	9.2	5.1	1.0	5.4	12.0	1.7	0.05	0.05	0.01	1.1
75	TMO-20	60.1	5.5	8.7	4.3	1.1	6.0	11.6	1.5	0.05	0.05	0.01	1.1

及び  $\gamma'$  相の格子定数の差は約 0.2% と非常に小さい<sup>6)</sup> ので、設計  $\gamma'$  量は体積率にほぼひとしい。) )

## 2.2 試料の作成方法

試料作成方法は既報の TMO-2 の場合<sup>5)</sup>と同様であるので概略を記すにとどめる。

### 2.2.1 機械的合金化

元素粉, 合金粉, 及び, イットリアから成る原料粉を室温, Ar 中で 3 h 混合した後, 乾式アトリッタ中で機械的合金化法により 50 h 加工した. この加工粉を軟鋼製のピレットに詰め,  $10^{-5}$  torr まで脱気した状態で 773 K に約 3 h 保持した後, 真空封入した. 次に, このピレットに 1323 K, 2 h の前焼鈍を施してから, 押し比 16:1, ラム速度 80 mm/s で熱間押し出した.

### 2.2.2 クリープ試験片

押し出材から, 押し出し軸と長軸が一致するように直径 9 mm, 長さ 200 mm の円柱を切り出し, 所定の温度 ( $\gamma'$  量が 35, 55, 65% の合金は 1573 K, 75% の合金は 1553 K), 及び, 移動速度 100 mm/h の条件で, 2 次再結晶を起こさせるための帯域焼鈍を施した. その後, 帯域焼鈍と同じ温度で 0.5 h 溶体化した後, 1353 K, 4 h, 空冷にて  $\gamma'$  粒を微細析出させ, 1143 K, 20 h の時効処理後, 空冷した. この熱処理材から, 平行部の直径 4 mm, 長さ 16 mm の肩掛用クリープ試験片を切り出した.

### 2.2.3 X 線回折測定, 及び, 組織観察用試験片

帯域焼鈍材中に形成された 2 次再結晶組織の優先成長方位を調べるための X 線回折測定用試料をクリープ試験後の試験片の肩の部分から, 応力軸 (押し出し軸) に垂直に切り出した. また, 走査型電子顕微鏡による組織観察のための試料をクリープ試験片から応力軸と平行に切り出した. これらの試料表面を鏡面に仕上げた後, 組織観察用試料は約 35°C (308 K) のグリセリジア (塩酸, 硝酸, グリセリンの配合比が 3:1:1 の混合液) 中で 1 min 腐食させた.

透過型電子顕微鏡による組織観察のための試料を, クリープ試験片の平行部から応力軸に垂直に切り出し, 253 K の電解液 (過塩素酸, エチルアルコールの配合比が 1:9 の混合液) 中で電解研磨した.

## 2.3 クリープ試験

肩掛式クリープ試験機を用い, あらかじめ試験温度に

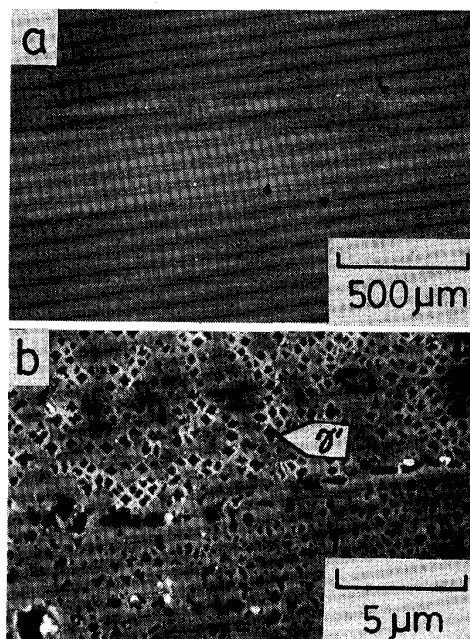


Photo. 1. Scanning electron micrographs of a specimen with 65%  $\gamma'$ , before loading for creep rupture testing. The sharp-edged cubical precipitates are  $\gamma'$  particles, and the irregularly shaped white particles of about 0.2  $\mu\text{m}$  in size are oxides introduced during the process of mechanical alloying.

無負荷の状態に 20 h 保持した後, 大気中で, 所定の温度 (1073 K ~ 1323 K), 及び, 応力 (118 ~ 490 MPa) の条件で, クリープ試験を行った.

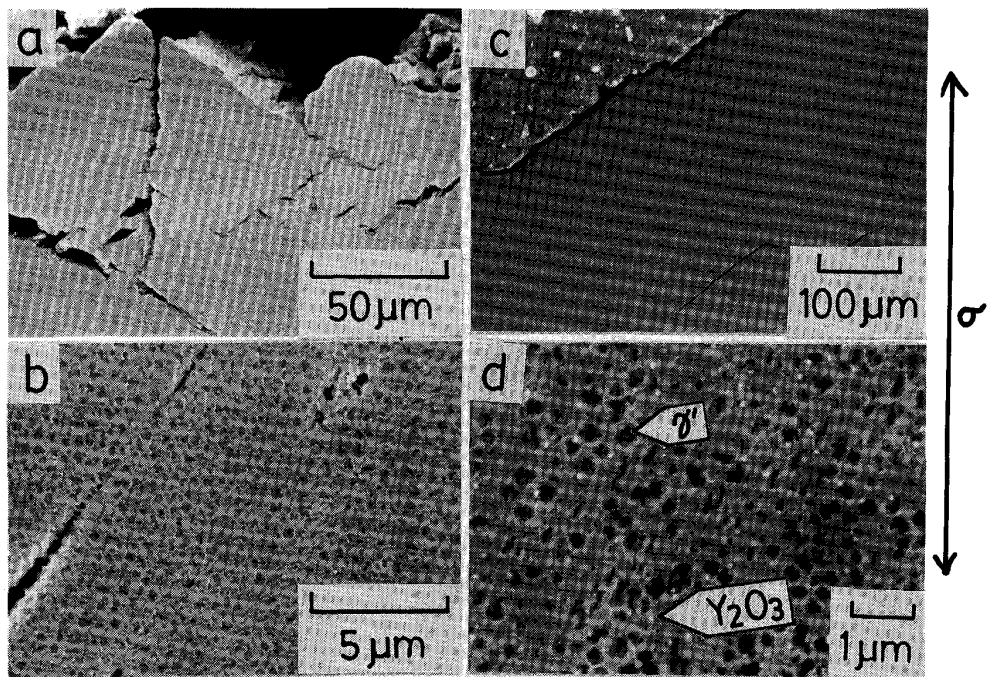
## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 クリープ変形前の組織

Photo. 1 に,  $\gamma'$  含有量を 65% に設定した合金のクリープ負荷前の組織を示す. これは, 押し出し軸方向に伸びた, 直径 0.05 ~ 1 mm 程度の柱状組織から成っている. この状態では 0.2 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  の大きさの  $\gamma'$  粒子が立方体状に析出していることが認められる (Photo. 1 b). また, 写真中の約 0.2  $\mu\text{m}$  の大きさの白色粒子は, 機械的合金化の際に導入された酸化物である.  $\gamma'$  含有量の異なる他の合金の場合もほぼ同様の結晶組織を呈していた.

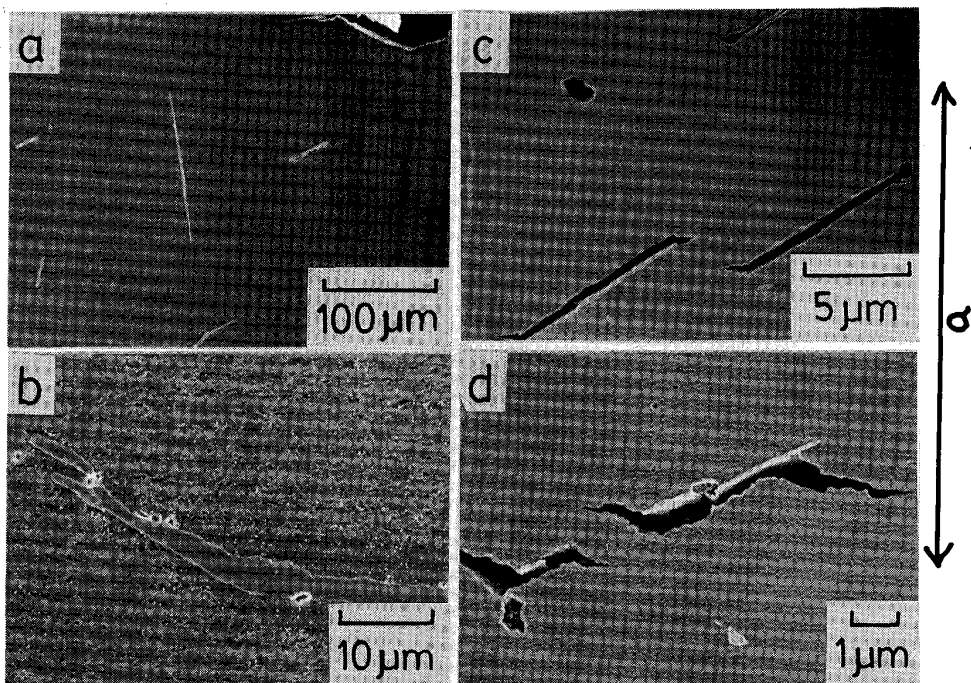
### 3.2 クリープ破断後の組織

#### 3.2.1 走査型電子顕微鏡による組織観察



a, b : TMO-9-a (35% $\gamma'$ ), 1 123 K, 343 MPa  
 c, d : TMO-7-d (65% $\gamma'$ ), 1 123 K, 392 MPa

Photo. 2. Scanning electron micrographs of the matrix phase after creep rupture testing. Irregularly shaped black particles are  $\gamma'$ , and the small white particles of about 0.05  $\mu\text{m}$  in size are yttria. The arrow indicates the stress axis.



a, b : TMO-9-e (35% $\gamma'$ ), 1 323 K, 157 MPa  
 c : TMO-2-g (55% $\gamma'$ ), 1 323 K, 157 MPa d : TMO-7-h (65% $\gamma'$ ), 1 323 K, 176 MPa

Photo. 3. Scanning electron micrographs of the matrix phase after creep rupture testing. The white needle-like precipitates in the matrix (a) and around the crack (c, d), and the blocky precipitates with voids (d) are carbides. The black phases in the matrix are  $\gamma'$ . The arrow indicates the stress axis.

Photo. 2 に、 $\gamma'$  量が 35, 及び、65% の合金の場合の低温 (1123 K), 高応力 ( $\gamma'$  量が、a, b: 35% の場合 343 MPa, c, d: 65% の場合 392 MPa) での試験条件におけるクリープ破断後の破断面近傍の組織を示す。結晶粒内には、不規則な形をした、およそ  $0.3 \mu\text{m}$  の大きさの  $\gamma'$  粒がランダムに分布しているのが認められる。 $0.05 \mu\text{m}$  程度の大きさの白色粒子は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  である。低温では、 $\gamma'$  含有量の異なるどの合金試験片にもクラックが応力軸とある角度 ( $25\sim 50^\circ$ ) をなして走っているのが認められた。さらに、粒内には、クラックと同じ方向に、 $\gamma'$  粒子がせん断された痕跡が認められる。なお、応力軸と平行なクラックは、破断の際に結晶粒界に発生したものである。

Photo. 3 に、 $\gamma'$  量が 35, 55, 及び、65% の合金の高温 (1323 K), 低応力 ( $\gamma'$  量が a, b: 35% の場合 157 MPa, c: 55% の場合 157 MPa, d: 65% の場合 176 MPa) での試験条件におけるクリープ破断面近傍の組織を示す。結晶粒内には  $\gamma'$  粒子が応力軸とある角度 ( $20\sim 40^\circ$ ) をなし、幅約  $0.3\sim 1 \mu\text{m}$  の間隔で板状に整列した組織 (ラフト: Raft), 及び、このラフトとある角度をなす方向に析出した炭化物が認められる (Photo. 3 a の針状析出物, b: 中央部の塊状析出物, c: クラック周辺の白色析出物)。この炭化物は、針状、塊状のものとも、ほぼ類似の合金組成を持つ鋳造合金 TM-220 の  $1273 \text{ K}$ ,  $118 \text{ MPa}$  におけるクリープ試験中に析出した、 $\mu$  相に移行しつつある  $\text{M}_6\text{C}$  型の炭化物<sup>6)</sup>と類似した形態をしているので、 $\text{M}_6\text{C}$  型の炭化物であると推定される。クラックは応力軸とある角度をなして走っているのが認められるが、低温、高応力での試験後の組織に見られるような、 $\gamma'$  粒子がせん断された痕跡は認められず、炭化物の周囲にボイド (Photo. 3 b), 及び、クラック (Photo. 3 c, d) が発生しているのが認められる。また、整列した  $\gamma'$  粒間の  $\gamma$  相内をクラックが進んでいるのが認められた。

Photo. 4 には、中温、中応力 ( $1223 \text{ K}$ ,  $245 \text{ MPa}$ ) での試験条件における、 $\gamma'$  量が 65% の合金の破断面近傍の組織を示す。高温、低応力の場合の破断組織と比較して、ラフトの発達状態は類似しているが、炭化物の析出は認められない。ラフトと同じ方向に発生したクラック、及び、応力軸と同じ方向の粒界に沿ったクラックが認められる。

### 3.2.2 透過型電子顕微鏡による組織観察

Photo. 5, Photo. 6 に、低温における試験後の粒内組織を示す (Photo. 5;  $\gamma'$  量が、35% の場合 a:  $1123 \text{ K}$ ,  $343 \text{ MPa}$ , 65% の場合 b:  $1123 \text{ K}$ ,  $343 \text{ MPa}$ , c:  $1123 \text{ K}$ ,

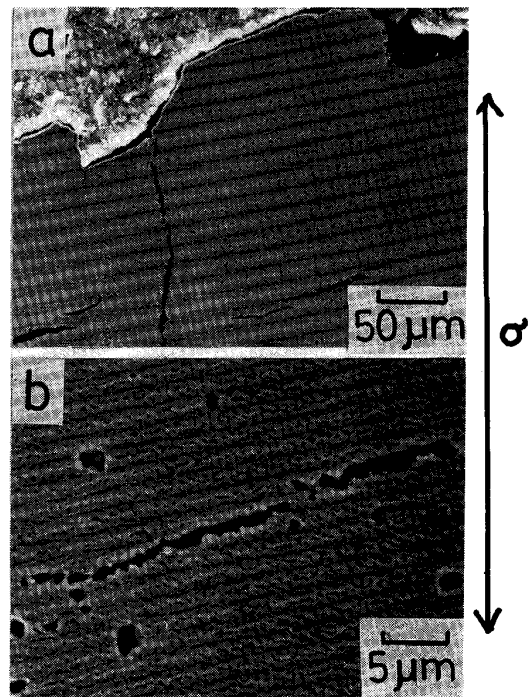
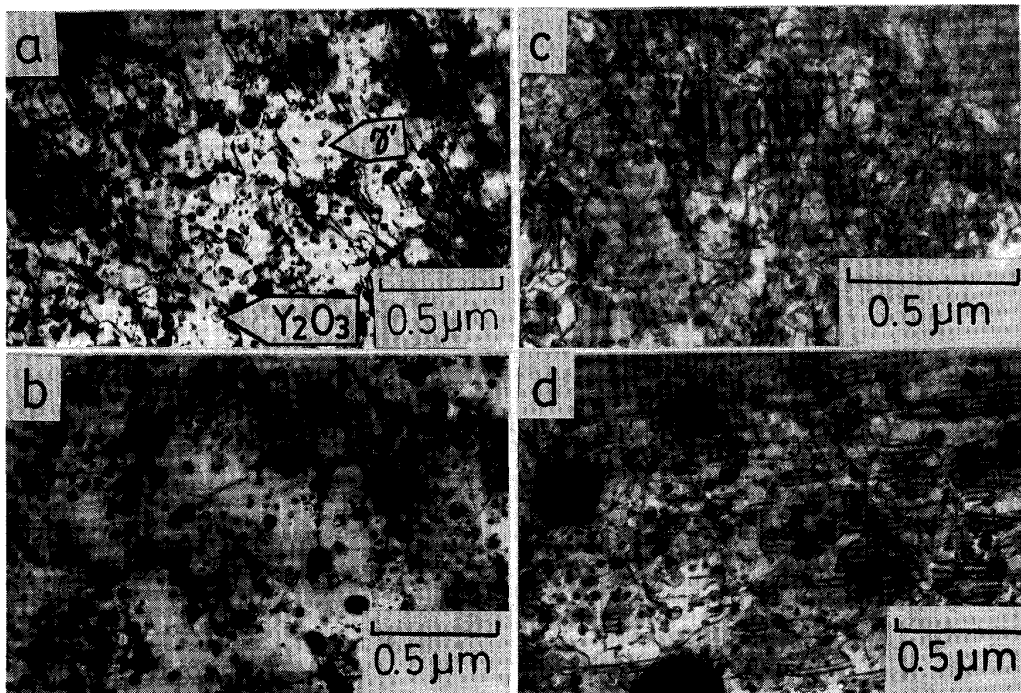


Photo. 4. Scanning electron micrographs of the matrix phase of TMO-7-e (65%  $\gamma'$ ) crept at  $1223 \text{ K}$  and  $245 \text{ MPa}$ . Cracks are observed to extend along one of the directions characteristic of the mosaic structure consisting of the  $\gamma'$  and the  $\gamma$  phases. The arrow indicates the stress axis.

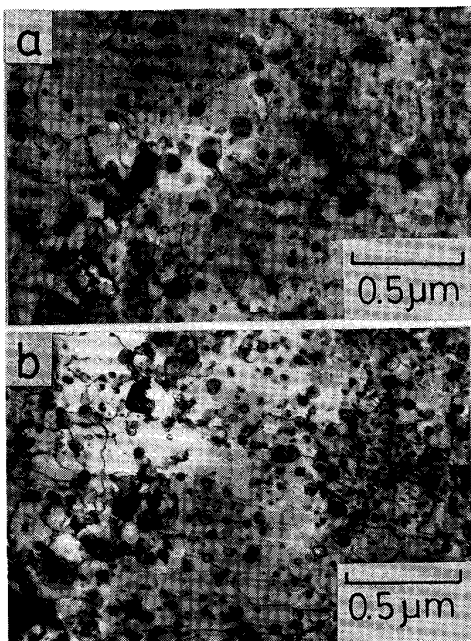
$392 \text{ MPa}$ , d:  $1073 \text{ K}$ ,  $392 \text{ MPa}$ , Photo. 6;  $1323 \text{ K}$ ,  $157 \text{ MPa}$ ,  $\gamma'$  量が a: 35% の場合, b: 65% の場合). Photo. 5, Photo. 6 中の大きさが約  $0.05 \mu\text{m}$  の粒子は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粒子,  $0.2\sim 0.3 \mu\text{m}$  のものは  $\gamma'$  粒子である。 $1123 \text{ K}$ , 及び、 $343 \text{ MPa}$  の試験条件では、 $\gamma'$  量が 35% の試料の粒内には、大きさが約  $0.3 \mu\text{m}$  の、積層欠陥と考えられる縞状のコントラストが認められる (Photo. 5 a)。このようなコントラストは、同じ試験条件では、 $\gamma'$  量が 65% 試料中には認められない (Photo. 5 b) が、負荷応力が  $392 \text{ MPa}$  と高くなった場合には認められる (Photo. 5 c), また、それに伴い転位密度も増加している。同じ  $\gamma'$  量で  $1073 \text{ K}$ ,  $490 \text{ MPa}$  の場合 (Photo. 5 d) には、 $1123 \text{ K}$ ,  $392 \text{ MPa}$  の場合 (Photo. 5 c) と比べて、縞状のコントラストは増加している。同じ試験条件ならば  $\gamma'$  粒子が少ないほど、同じ温度ならば負荷応力が高いほど、また、同じ負荷応力ならば温度が高いほど粒内  $\gamma$  相は変形されやすいであろう。それと同時に、(Photo. 2 に示されるように、低温域での変形が結晶粒内のある特定の面上で起こっているので、)  $\gamma$  相の変形に伴って ( $\gamma$  相内にランダムに分布している)  $\gamma'$  粒子をせん断するような応力の集中度も、高いと考えられる。



a : TMO-9-b (35% $\gamma'$ ) crept at 1123 K and 343 MPa  
 b : TMO-7-c (65% $\gamma'$ ) crept at 1123 K and 343 MPa

c : TMO-7-d (65% $\gamma'$ ) crept at 1123 K and 392 MPa  
 d : TMO-7-a (65% $\gamma'$ ) crept at 1073 K and 490 MPa

Photo. 5. Transmission electron micrographs of the matrix phase after creep rupture testing. The small pall particles of about  $0.05\mu\text{m}$  in size are yttria. The fringes of about  $0.3\mu\text{m}$  in size appearing in the photo. (a), (c) and (d) are stacking faults indicative of the shearing of  $\gamma'$  particles.



a : TMO-9-e (35% $\gamma'$ ) crept at 1323 K and 157 MPa  
 b : TMO-7-f (65% $\gamma'$ ) crept at 1323 K and 157 MPa

Photo. 6. Transmission electron micrographs of the matrix phase after creep rupture testing.

従って、Photo. 5c に比べて Photo. 5d の縞状コントラストの増加は、応力による効果と考えられる。

一方、1323 K、157 MPa の試験条件では、 $\gamma'$  量の多少にかかわらず、縞状のコントラストはほとんど認められない (Photo. 6)。また、転位密度は  $\gamma'$  量が 35、55% の試料とも、1123 K の試験温度の場合と比較すると、非常に少ない。このように、1323 K におけるクリープ変形の機構は、1123 K における場合と異なっている可能性がある。これに関しては、次節で検討する。

### 3.3 $\gamma'$ 量変化に伴うクリープ特性の変化

試験温度 1033~1323 K、負荷応力 157~490 MPa での破断伸び ( $\epsilon_r$ )、定常クリープ速度 ( $\dot{\epsilon}_s$ )、破断寿命 ( $t_r$ ) を Table 2 に示す。破断伸び、破断寿命とも、試験片によるばらつきが大きい。これは ODS 合金の弱点とされる特徴<sup>3)</sup> の一つである。

#### 3.3.1 破断伸び

Table 2 に示されるように、破断伸びと  $\gamma'$  量、試験温度、及び、負荷応力との間には明瞭な相関は認められなかった。DOBES と MILICKA<sup>7)</sup> の提案によれば、合金の種類、及び、クリープ破断の機構が同じであれば、破断伸び、定常クリープ速度、破断寿命の間に、次式が成立

Table 2. Creep properties of the alloys under different test conditions.

Alloy	$\gamma'$ (mol%)	Specimen	T (K)	$\sigma$ (MPa)	$t_r$ (h)	$\epsilon_r$ (%)	$\dot{\epsilon}_s$ ( $s^{-1}$ )	LMP ( $\times 10^3$ )
TMO-9	35	a	1123	343	571	3.6	$8.4 \times 10^{-9}$	25.6
		b	1123	343	559	1.2	—	25.6
		c	1123	343	122	0.4	$1.8 \times 10^{-9}$	24.8
		d	1173	245	219	4.7	$1.6 \times 10^{-8}$	26.2
		e	1323	157	5552	2.3	$9.8 \times 10^{-10}$	31.4
		f	1323	157	6373	2.7	$1.1 \times 10^{-9}$	31.5
TMO-2	55	a	1123	343	830	3.4	$2.7 \times 10^{-9}$	25.7
		b	1123	343	1126	4.7	$2.3 \times 10^{-9}$	25.9
		c	1123	392	103	4.8	$1.7 \times 10^{-8}$	24.7
		d	1233	225	1622	3.6	$2.1 \times 10^{-9}$	28.6
		e	1323	157	4993	—	$2.2 \times 10^{-9}$	31.4
		f	1323	157	3773	1.3	$2.8 \times 10^{-9}$	31.2
		g	1323	157	9435	1.7	$1.1 \times 10^{-9}$	31.7
		h	1323	157	7476	4.1	$1.6 \times 10^{-9}$	31.6
		i	1323	176	1590	4.6	$2.4 \times 10^{-9}$	30.7
TMO-7	65	a	1073	490	199	4.2	$2.8 \times 10^{-8}$	23.9
		b	1123	343	>19 014*	—	$1.3 \times 10^{-10}$	>27.3
		c	1123	343	>17 213**	—	$2.2 \times 10^{-10}$	>27.2
		d	1123	392	22	4.7	$1.1 \times 10^{-7}$	24.0
		e	1223	245	694	4.6	$4.6 \times 10^{-9}$	27.9
		f	1323	157	7681	3.5	$1.7 \times 10^{-9}$	31.6
		g	1323	157	10 508	1.5	$1.6 \times 10^{-9}$	31.8
		h	1323	176	4 534	1.6	$2.4 \times 10^{-9}$	31.3
TMO-20	75	a	1033	490	>5 033*	—	—	>24.5
		b	1123	392	>5 675*	—	—	>26.7
		c	1233	245	>5 033*	—	—	>29.2
		d	1323	176	3 558	2.5	$2.0 \times 10^{-9}$	31.2

\* Under loading, values at 11:00 on Dec. 20, 1988

\*\* Interrupted.  $LMP = (T/K) \times (\log(t_r/h) + 20)$

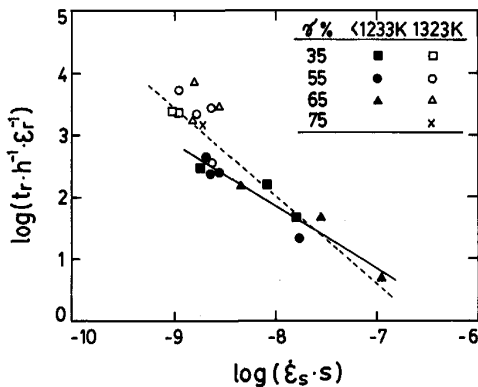


Fig. 1. Dependence of the ratio of rupture life  $t_r$  to rupture elongation  $\epsilon_r$  on the steady state creep rate  $\dot{\epsilon}_s$ .

する。

$$\log(t_r/\epsilon_r) + m \log \dot{\epsilon}_s = C \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $m$  は 1 に近い定数、 $C$  は、合金の種類に依存する定数である。Table 2 に示したデータを、上の提案式で整理した結果を Fig. 1 に示す。図中の実線は、中低温 (1233 K 以下の温度) における結果を (2) 式で整理したもので、 $m$ 、 $C$ 、 $r$  の値として、おのおの、1.00、-6.10、0.96 を得た。このことから、TMO-2 系合金のクリープ変形は、中低温においては  $\gamma'$  含有量が異なっても、同一の機構で進むことが示唆される。図中の点線は中低温域のデータに高温 (1323 K) のデータ (図中

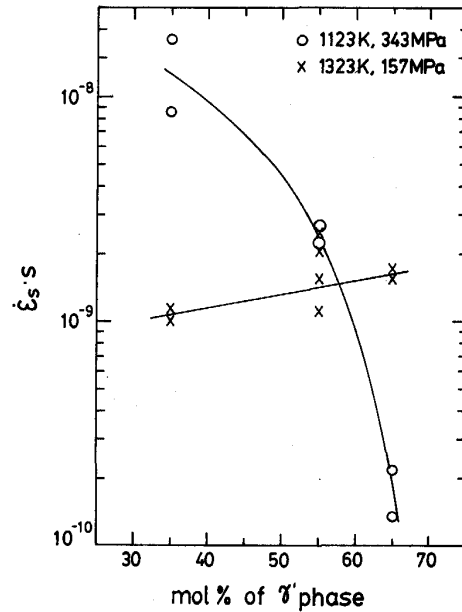


Fig. 2. Dependence of the steady state creep rate  $\dot{\epsilon}_s$  on the amount of  $\gamma'$  phase.

の白抜きの記号) を加えた全データを (2) 式で整理したもので、 $m$ 、 $C$ 、 $r$  (相関係数) の値として、おのおの 1.45、9.53、0.90 を得る。この場合は、中低温のみのデータで整理した場合と比べて回帰の程度は悪くなる。高温域のみのデータを見る限り、 $\log(t_r/h/\epsilon_r)$  と  $\dot{\epsilon}_s$  との間に相関は認められない。また、高温域での変形機構が  $\gamma'$  量により違うのか否かは不明である。

3.3.2 定常クリープ速度

1123 K, 343 MPa, 及び、1323 K, 157 MPa の試験条件における定常クリープ速度を  $\gamma'$  量に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。高温 (1323 K) における定常クリープ速度が  $\gamma'$  量にあまり依存しないのに対して、低温 (1123 K) における定常クリープ速度は、 $\gamma'$  量に大きく依存し、高  $\gamma'$  量の合金ほど、クリープ変形抵抗が増加していることが分かる。このことは、前項の結果と同様に、低温と高温でのクリープ変形機構の違いを示すものである。

1233 K 以下の温度における定常クリープ速度 ( $\dot{\epsilon}_s$ ) を、SHERBY-DORN の式<sup>8)</sup>,

$$\dot{\epsilon}_s = A \cdot \sigma^n \exp(-Q_a/RT) \dots\dots\dots (3)$$

で整理した ( $n$ 、 $Q_a$ 、 $R$  は、それぞれ、応力指数、クリープ変形のための見かけの活性化エネルギー、気体定数である) 場合、 $\gamma'$  量が 55、65% の合金について、 $n$  の値として、おのおの 14.6、48.0、また、 $Q_a$  の値として、632 kJ/mol、及び、2280 kJ/mol を得た。 $\gamma'$  量が 55% の合金 (TMO-2) の場合の応力指数  $n$  の値は、同じ  $\gamma'$

量を持つ MA 6000 の 24 より小さいが、見かけの活性化エネルギー  $Q_a$  の値は MA 6000 の 619 kJ/mol<sup>9)</sup> とほぼ等しかった。  $\gamma'$  量が 65% の場合の見かけの活性化エネルギーは非常に高い。また、同等の組成を持ち 1~2 mm 程度の等軸晶粒から成る普通鑄造合金の場合と比較してみると、  $\gamma'$  量が 55, 65% の合金とも、  $n$  及び  $Q_a$  の値はかなり高い。(普通鑄造合金の  $n$  と  $Q_a$  の値は、  $\gamma'$  量が 55% の合金では、おのおの、 5.2, 437 kJ/mol であり、  $\gamma'$  量が 65% の合金では、おのおの、 4.6 と 432 kJ/mol である。) このような差は、 ODS 合金と普通鑄造合金における製造方法の差に起因する結晶組織の違いによるものと考えられる。

### 3.3.3 $\gamma'$ 量変化に伴うクリーブ破断寿命の変化

Table 2 に示されているように、同じ  $\gamma'$  量で同じ試験条件でも、クリーブ破断寿命には、かなりのばらつきが見られる。(これは、 ODS 合金の強度が 2 次再結晶のための熱処理の際に形成される柱状晶のアスペクト比、直径等に非常に敏感であるためである<sup>10)</sup>。) このため、 ( $\gamma'$  量の効果を、より分かりやすく示すために) Fig. 3 に、負荷応力 ( $\sigma$ ) を LARSON-MILLER 指数<sup>11)</sup> ( $LMP$ ) に対してプロットした。

$$LMP = (T/K) \cdot [\log(t_r/h) + 20] \dots\dots\dots (4)$$

同じ応力と温度、あるいは、同じ応力と破断寿命であるなら、  $LMP$  の大きい合金であるほどクリーブ強度は高いと言える。また、同じ合金種で同じ試験条件なら、  $LMP$  の最高値を与える試験片には欠陥が少なく、その合金本来のクリーブ強度に近い強度を持つものと考えられる。そこで、  $\gamma'$  量の異なる各合金について、この  $LMP$  の最も高い点を滑らかに結んでおのおのの合金種の潜在的なクリーブ強度の目安とした (図中の実線、以後、LM 曲線と呼ぶ)。図に示されるように、  $LMP$  の高い領域 (1323 K のクリーブ試験温度) では、どの合金

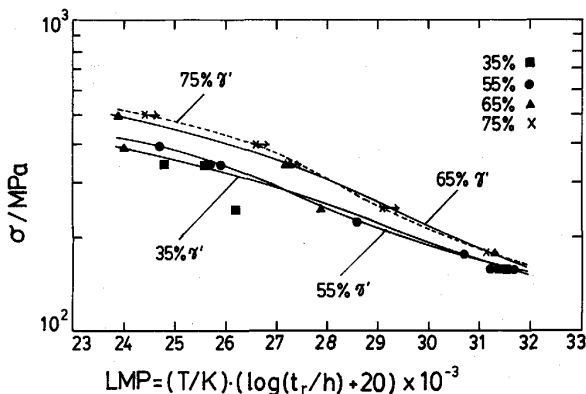


Fig. 3. LARSON-MILLER curves of the alloys with varied mol% of  $\gamma'$  phase.

の LM 曲線も  $\gamma'$  量によらず、ほぼ一致するが、  $LMP$  の低い領域 (高応力、1123 K 前後での中低温クリーブ試験) では、  $\gamma'$  量が多い合金であるほど、破断応力、あるいは、  $LMP$  が増加していることが分かる。

以上に示したように、  $\gamma'$  量の変化が合金のクリーブ破断寿命に及ぼす効果は、1123 K 前後の中低温域と 1323 K での高温域とでは異なっているという結果が得られた。この理由については、定常クリーブ速度、及び、クリーブ変形組織との対応から、以下のように説明される。

Fig. 3 に示したように、1323 K でのクリーブ速度は、  $\gamma'$  量によらずほぼ一定であるが、1123 K でのクリーブ速度は、  $\gamma'$  量が増加するにつれて、著しく減少している。1123 K におけるクリーブ変形組織 (Photo. 2) に示されるように、応力軸に対してある一定の方向性をもつ  $\gamma$  相の変形は、  $\gamma$  相内にランダムに分布した  $\gamma'$  粒のせん断を必然的に伴う。このため、  $\gamma'$  量の多い合金ほど、大きなクリーブ変形抵抗が働くことになると共に、クリーブ速度、及び、クリーブ損傷は減少し、クリーブ破断寿命は長くなると考えられる。また、この温度では、負荷応力が高いほど、せん断される  $\gamma'$  粒の数も増し、透過電子顕微鏡による組織写真 (Photo. 5) には、  $\gamma'$  粒のせん断変形に伴った積層欠陥の発生を示す縞状のコントラストも増加したのと考えられる。

1123 K におけるクリーブ変形挙動に対して、1323 K におけるクリーブ損傷は、  $\gamma'$  粒の粗大化に伴うラフトの成長方向と一定の角度をなす方向に析出した炭化物の周囲に、ボイドの発生、及び、それが発達したクラックという形で現れる (Photo. 3)。この場合、クラックは、  $\gamma'$  粒間の  $\gamma$  相内を進展すること、クリーブ破断寿命、及び、クリーブ変形速度とも  $\gamma'$  量には大きく依存しないことから、クラックの進展は、その先端から  $\gamma$  相を構成する原子が離脱する過程 (熱活性化、及び、拡散過程) としてとらえることができる。

中温度 (1223 K) における破断組織には、炭化物の析出がほとんどないので (Photo. 4)、クラックの発生の機構は (詳細は不明であるが) 高温 (1323 K) の場合とは異なっていると考えられる。また、この温度では高温の場合に比べて  $\gamma'$  の固溶量が少なく ( $\gamma'$  相の体積率が大きく)、Photo. 4 b に見られるように、ラフト中の  $\gamma'$  粒が連結しているため、クラックの成長には  $\gamma'$  粒子のせん断を伴うものと考えられる。このため、中温度においても低温におけるのと類似のクリーブ変形機構が働いている可能性がある。

1223 K 以上の試験温度において形成されたラフトの

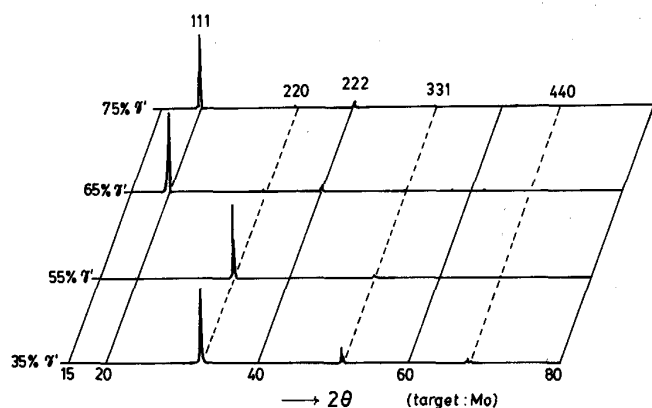


Fig. 4. Changes in the profiles of X-ray diffraction patterns with variations in the amount of  $\gamma'$  phase.

存在は、酸化物分散粒子の存在に加えて、負荷応力に対する変形抵抗を増すものと考えられるが<sup>12)</sup>、本報告で用いた TMO-2 系合金の場合、ラフトの形成を通じて  $\gamma'$  量変化がクリープ強度にどのように寄与したかを知るためには、より詳細な調査を要する。

Fig. 4 に、クリープ試験片の肩の部分の、応力軸（押し出し軸）に垂直な面から得た X 線の回折パターンを示す。 $\gamma'$  量が 35, 55% の合金では、押し出し軸方向に優先的に  $\langle 110 \rangle$  方位が成長している。（クリープ試験中での結晶粒の方位変化は無いと考えられるので、このような優先方位は 2 次再結晶を起こさせるための帯域焼鈍中に形成されたものと考えられる。静止焼鈍を施した試料中にも、優先成長方位に関する同様の傾向が得られている<sup>13)</sup>。 $\gamma'$  量を約 55% 含む MA 6000 合金をはじめとして、報告されているほとんどすべての ODS 合金の場合にも 2 次再結晶熱処理後に形成される結晶粒の優先成長方位は、押し出し軸に関して  $\langle 110 \rangle$  とされている<sup>9)14)15)</sup>。しかし、 $\gamma'$  量を 65% 以上含む TMO-2 系合金では、 $\langle 111 \rangle$  方位が優先的であった (Fig. 4)。単結晶合金の場合には、一般的には、応力軸と同じ方向に結晶方位が  $\langle 111 \rangle$  または  $\langle 100 \rangle$  である場合に高いクリープ強度が得られている<sup>12)</sup>。本報告における、TMO-2 系合金の中低温域におけるクリープ強度の  $\gamma'$  量依存性も、 $\gamma'$  量変化に伴う 2 次再結晶組織の優先方位の変化が関係している可能性があるが、現段階では、はっきりしない。

#### 4. 結 言

Ni 基の  $\gamma'$  析出型酸化物粒子分散強化合金である TMO-2 のクリープ強度に及ぼす  $\gamma'$  量の効果を調べる目的で、この合金中の  $\gamma'$  量を 35~75% の範囲で変化

させた合金 4 種を製造し、温度 1 073~1 323 K、負荷応力 157~490 MPa の条件下でクリープ試験を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) 1 073~1 233 K の中低温域では、 $\gamma'$  量の増加はクリープ変形抵抗、及び、破断寿命を大幅に増加させる。これは、この温度域でのクリープ変形が主に、 $\gamma'$  粒子のせん断を伴う  $\gamma$  相の変形によって起こっていることによる。

(2) 1 323 K におけるクリープ変形抵抗、及び、破断寿命は、 $\gamma'$  量には大きく依存しない。これは、この温度域でのクリープ変形が、粒内に析出した炭化物の周囲に発生したポイド、及び、その連結によるクラックの進展によるためと推定される。

(3) クリープ破断伸びは、 $\gamma'$  含有量の多少にはよらず、1~4% と低い値を示した。1 233 K 以下の中低温域におけるクリープ試験の結果得られた破断伸び、定常クリープ速度、及び、破断寿命の間には、DOBES と MILICKA の関係式が成立した。

なお、本研究は「次世代産業基盤技術研究開発制度」のもとで進められたものである。アトリッター加工、及び、押し出し加工をしていただいた住友電工の越智茂樹、上西 昇の両氏、並びに、帯域焼鈍熱処理をしていただいた石川島播磨重工の美野和明博士に、深く感謝する。

#### 文 献

- 1) J. S. BENJAMIN: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 2943
- 2) 楠 克之, 山崎道夫: *日本機械学会誌*, 90 (1987), p. 424
- 3) H. E. CHANDLER: *Met. Prog.*, 123 (1983), p. 21
- 4) 楠 克之: 第 2 回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集, (1984), p. 203
- 5) 川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫: *鉄と鋼*, 75 (1989), p. 529
- 6) K. KUSUNOKI, N. SAKUMA, S. NAKAZAWA and M. YAMAZAKI: *High Temp. Tech.*, 4 (1986), p. 73
- 7) F. DOBES and K. MILICKA: *Met. Sci.*, (1976) Nov., p. 382
- 8) O. D. SHERBY, R. L. ORR and J. E. DORN: *J. Met.*, 6 (1954), p. 71
- 9) T. E. HOWSON, D. A. MERVYN and J. K. TIEN: *Metall. Trans. A*, 11 (1980), p. 1609
- 10) J. D. WHITTENBERGER: *Metall. Trans. A*, 8 (1977), p. 1155
- 11) F. R. LARSON and J. MILLER: *Trans. ASME.*, 74 (1952), p. 765
- 12) R. L. DRESHFIELD: *Met. Prog.*, (1986) Aug., p. 43
- 13) K. KUSUNOKI, K. SUMINO, Y. KAWASAKI and M. YAMAZAKI: 未発表
- 14) S. K. KANG and R. C. BENN: *Metall. Trans. A*, 16 (1985), p. 1285
- 15) J. D. WHITTENBERGER: *Metall. Trans. A*, 12 (1981), p. 193