

Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金の高温クリープ抵抗に 及ぼす Cr 相の影響

論文
////////////////////
////////////////////

山之内直次*・島田 透*・田村 学*²
松尾 孝*³・菊池 實*³

Effect of bcc Chromium Phase on High Temperature Creep Resistance in an Fe-30Cr-50Ni-2Mo Alloy

Naotsugu YAMANOUCHI, Tohru SHIMADA, Manabu TAMURA,
Takashi MATSUO and Makoto KIKUCHI

Synopsis:

A new corrosion resistant Fe-50%Ni-30%Cr-2%Mo austenitic alloy developed for super heaters has a high creep rupture strength at temperatures as high as 1073 K. The creep rupture strength of this alloy is equivalent to that of 17-14CuMo, one of the strongest commercial alloys. Unlike ordinary commercial austenitic heat resisting steels strengthened by carbide dispersion, which tend to decrease in the creep rupture strength at higher testing temperatures and under lower creep stresses, this alloy retains its strength in a temperature range between 823 and 1073 K for more than 10 000 h. This excellent long term creep rupture strength was found to be due to a high density and a uniform dispersion of intragranular precipitates of bcc chromium phase. The dispersion strengthening due to the bcc chromium was unambiguously demonstrated by a creep test of a preaged specimen with a controlled dispersion of the precipitates. Coarsening of the intragranular bcc chromium precipitates was slower than that of the carbides, which lead to the smaller decrease in the creep rupture strength at higher testing temperatures and under lower creep stresses.

Key words: Fe-30Cr-50Ni-2Mo alloy; creep rupture strength; α' phase; dispersion strengthening due to α' phase; intragranular precipitation; precipitation of $M_{23}C_6$ on dislocations; creep resistance; grain boundary precipitation strengthening due to $M_{23}C_6$.

1. 緒 言

火力発電におけるこれからの課題として、超超臨界圧火力発電プラントによる熱効率の向上¹⁾及び硫黄分がより高い燃料の採用²⁾がある。このため、ボイラにおいて最も苛酷な使用条件下にある過熱器管用の材料には、より優れた高温強度及び耐食性が求められている。合金の耐高温腐食性能を向上させるためには Cr 含有量を高めること³⁾が最も確実である。この立場から Cr 含有量を 30 wt% まで高め、さらに破断強度を高める合金元素の選定と添加量を実験的に決定して、Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金 (Fe-30wt%Cr-50wt%Ni-2wt%Mo-0.2wt%Ti-0.02wt%Zr) を提案した^{4)~6)}。この合金の良好な高温耐食性は、大型鋼塊から製管した実缶についてもすでに

検証されている⁴⁾。さらに、数万時間のクリープ破断データが得られているなど、高温強度に関するデータも十分に蓄積されてきた⁵⁾。その結果、この合金のクリープ破断強度は、従来の耐熱鋼において長時間側で強度低下がみられる 1073 K においても低下せず、17-14CuMo 鋼にはほぼ匹敵することが明らかとなった⁶⁾。しかし、この開発合金がそのような優れたクリープ破断強度を有する理由については、検討がまだ加えられていない。

そこで、本研究ではこの開発合金の組織学的な特徴を 773~1273 K における時効材及びクリープ破断材についての系統的な組織観察により明らかにして、高温、長時間側におけるクリープ破断強度の低下量が既存のオーステナイト系耐熱鋼に比べ小さい理由を検討する。

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 12 月 27 日受付 (Received Dec. 27, 1989)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation)

*² NKK 鉄鋼研究所 工博 (Steel Research Center, NKK Corporation)

*³ 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

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

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Zr	Al	N	Fe
YY2	0.058	0.27	0.20	0.001	0.0007	50.99	30.52	2.11	0.181	0.027	0.14	0.0016	Bal.
ZD3	0.004	0.32	0.22	0.001	0.0007	56.19	24.12	2.89	0.200	0.029	0.21	0.0022	Bal.

2. 実験方法

Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金 (YY2) を真空誘導炉にて 150 kg 溶製した。また、この合金の 973 K, 1000 h 時効材から電解抽出した残渣⁵⁾ について行った分析結果に基づき、 γ 母相の組成を計算によって求め、 γ 母相の組成をもつ合金 (ZD3) を真空誘導炉にて 10 kg 溶製した。両合金の化学組成を Table 1 に示す。厚さ 15 mm に熱間圧延したこれらの合金に 1453 K, 30 min の固溶化熱処理を施した。

クリープ破断試験は 773~1273 K で行い、試験片には平行部直径 6.0 mm, 標点距離 30 mm のものを用いた。時効処理は 773~1173 K で最長 10000 h まで行った。時効材及びクリープ破断材について光学顕微鏡及び透過電子顕微鏡による組織観察を行った。硬さ測定にはピッカース硬さ試験機を用い、荷重 98 N で行った。

3. 実験結果

3.1 Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金の高温クリープ破断特性

Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金の 773~1273 K における応力-破断時間曲線を Fig. 1 に示す。また、17-14CuMo 鋼の 923~1023 K における応力-破断時間曲線⁶⁾ を図中に破線で併せて示した。773~1273 K の広い温度範囲において数 10 h から 10000 h を超える Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金のクリープ破断データは、いずれもほぼ一本の直線で整理される。ただし、923 及び 973 K における破断データはそれぞれ下に凸及び上に凸になっている。すなわち、1000 h を超える破断データの強度を 1000 h までの破断データからの外挿値に比べると、923 K では高いが、973 K においては低い。また、Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金の破断強度は図中に破線で示した 17-14CuMo 鋼の破断強度に比べ短時間側では低い、約 10000 h を超えるといずれの温度においても高くなる。

Fig. 1 における各直線の勾配、すなわち破断時間の応力指数 $-m (= \partial \log t_r / \partial \log \sigma)$ を求め、試験温度との関係を Fig. 2 に示す。なお、923 及び 973 K の結果については、1000 h までのプロットについて得られた直線の勾配 $-m$ は Δ 印で、一方、1000 h を超える $-m$ 値は \blacktriangle 印で示した。 $-m$ 値は 823 から 1073 K では温度依存性を示さないが、1173 K を超えると大きく増加

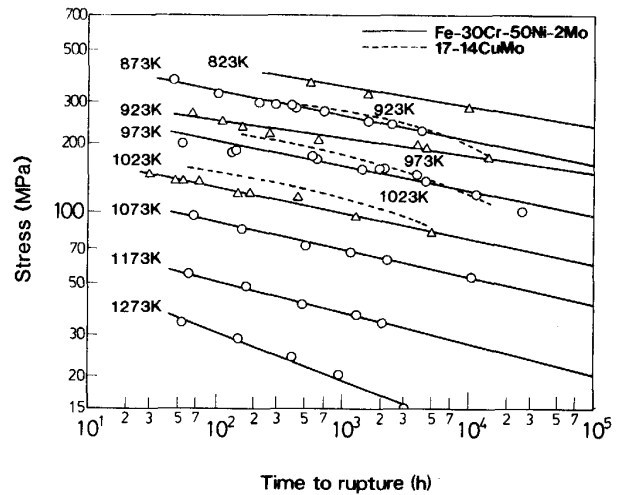


Fig. 1. Stress-time to rupture curves for Fe-30Cr-50Ni-2Mo at 823~1273 K.

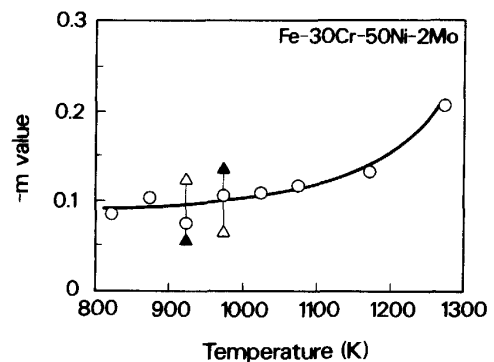


Fig. 2. Temperature dependence of the stress exponent of time to rupture, $-m$ value, in Fe-30Cr-50Ni-2Mo.

する。

Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金のクリープ破断試験データを、定数 C を 20^7 とした Larson-Miller パラメーターで整理し、応力との関係を Fig. 3 に示す。なお、図中のプロットは温度ごとに記号を変えて示した。1273 K の長時間におけるプロットを除くと、823~1173 K にわたる広い温度域のプロットはいずれもほぼ一本の直線で整理される。しかし、923 及び 973 K のいくつかのプロットは、このように整理した直線の値に比べ高い破断応力を示す。

3.2 時効組織の温度及び時間依存性

773~1173 K における最長 10 000 h までの時効材の光学顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。973~1073 K の温度領域では 300 h の時効によって粒内は均一に分散した析出相で覆われている。このような粒内均一分散析出は、773 及び 1173 K では 10 000 h の時効を行っても生じないが、873 及び 923 K においてはそれぞれ 10 000 及び 1 000 h で観察されるようになる。

923 K, 1 000 h 時効材の粒内及び粒界近傍の透過電子

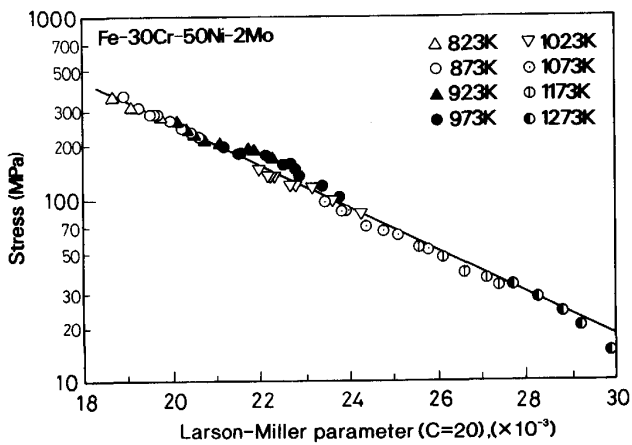


Fig. 3. Larson-Miller plot as a function of stress showing Fe-30Cr-50Ni-2Mo data crept at 823 ~ 1273 K.

顕微鏡観察組織をそれぞれ Photo. 2 及び 3 に示す。粒内では長さ 1~2 μm の板状相がウイドマンステッテン状に析出している (Photo. 2a)。Photo. 2b に示した電

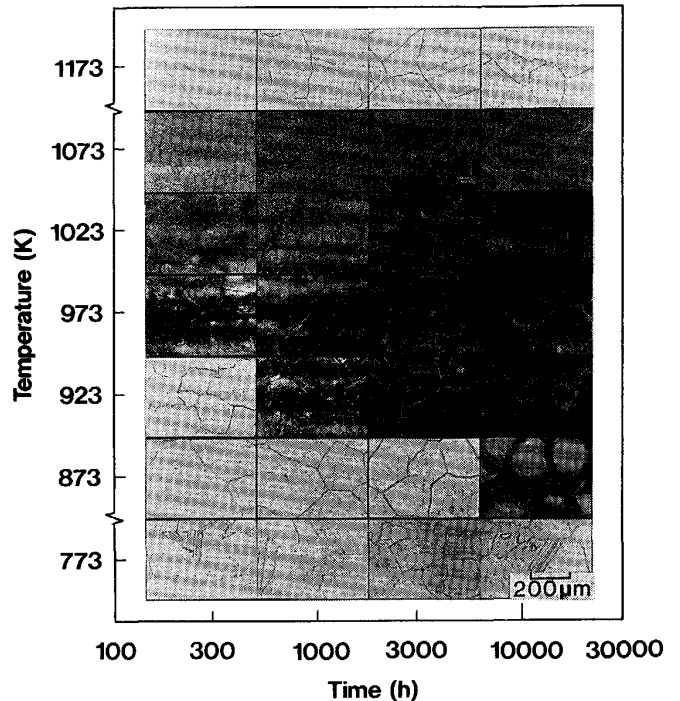
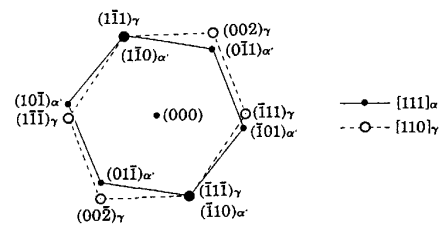
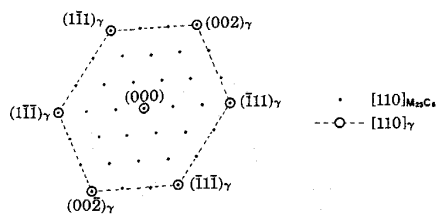
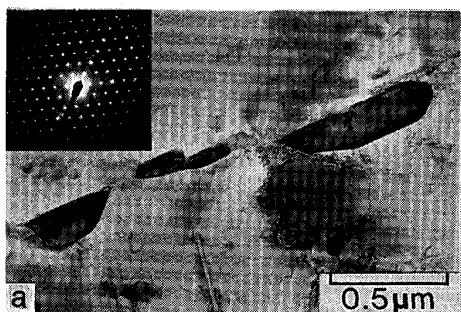


Photo. 1. Optical micrographs of Fe-30Cr-50Ni-2Mo aged at 773~1173 K for 300~10000 h.



a : Showing the intragranular precipitation of α' phase b : Schematic diffraction pattern of α' phase

Photo. 2. Transmission electron micrograph of Fe-30Cr-50Ni-2Mo aged at 973 K for 1 000 h.



a : Showing the grain-boundary precipitation of $M_{23}C_6$ b : Schematic diffraction pattern of $M_{23}C_6$

Photo. 3. Transmission electron micrograph of Fe-30Cr-50Ni-2Mo aged at 973 K for 1 000 h.

子線回折により、この板状相は bcc Cr 相 (以後 α' 相⁸⁾ と呼ぶ) と同定され、 γ 母相と K-S の方位関係⁹⁾ にあった。なお、粒内での炭化物析出は非常に少ない。一方、Photo. 3a に示すように、粒界近傍では矩形の板状相が、また、粒界では $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の塊状相が観察され、いずれも炭化物 $M_{23}C_6$ と同定された (Photo. 3b)。

873~1173 K の各 3000 h 時効材について 10% 塩酸メチルアルコール液を用いた定量電圧電解抽出 ($50\ \text{mA}/\text{cm}^2$) を行い、残渣を 333 K における 7% 塩酸水溶液中で 30 min 攪拌し、 α' 相のみを完全に溶解させ、溶液及び残渣を化学分析してそれぞれ α' 相及び $M_{23}C_6$ の組成を定量化した⁵⁾。その結果、 α' 相の Cr 量は約 95 wt% であり、 $M_{23}C_6$ 中の Cr 量は約 90 wt% であった。また、Fig. 4 に示すように 3000 h 時効材における α' 相と $M_{23}C_6$ の析出量 (wt%) と時効温度との関係を

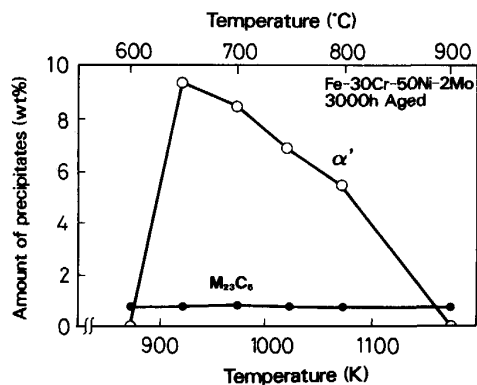


Fig. 4. Temperature dependence of amount of α' and $M_{23}C_6$ in Fe-30Cr-50Ni-2Mo after aging for 3000 h.

調べると、 α' 相の析出量は 923 K において最も多く、約 9 wt% に達するが、時効温度が高くなると析出量は減少し、1073 K においては 5.5 wt% となる。一方、 $M_{23}C_6$ の析出量は 873~1173 K において時効温度に依存せず、1 wt% 弱である。

923~1073 K の各 1000 h 時効材の走査電子顕微鏡組織を Photo. 4 に示す。粒内においてウィドマンステッテン状に析出した α' 相の析出密度は、923 K 時効材 (Photo. 4a) において最も高く、973 (Photo. 4b) 及び 1023 K 時効材 (Photo. 4c) においても、923 K の析出密度に比べ大きくは低下していない。しかし、1073 K 時効材 (Photo. 4d) における α' 相の析出密度は 923 K 時効材に比べかなり低い。

3.3 α' 相の粒内均一分散析出に及ぼす応力負荷の影響

時効材及びクリーブ破断材の硬さを温度及び時間に対してプロットし、Fig. 5 に示す。なお、固溶化熱処理材の硬さは約 140 であった。時効材 (Fig. 5a) の硬さは 873~1073 K の温度領域で非常に増加するが、773 及び 1173 K においては 10000 h を超えても増加しない。また、973~1073 K における硬さ増加は速く、約 300 h で各温度の最高硬さにまでほぼ達する。しかし、最高硬さと 10000 h 時効材との硬さの差は 20 以下であり、硬さの時効時間依存性は小さい。

1023 K, 3000 h 時効材の走査電顕組織を Photo. 5 に示す。 α' 相の析出密度は Photo. 4c に示した 1023 K, 1000 h 時効材に比べほとんど低下しておらず、時間が経過しても硬さ低下がほとんど生じなかったことと対応している。

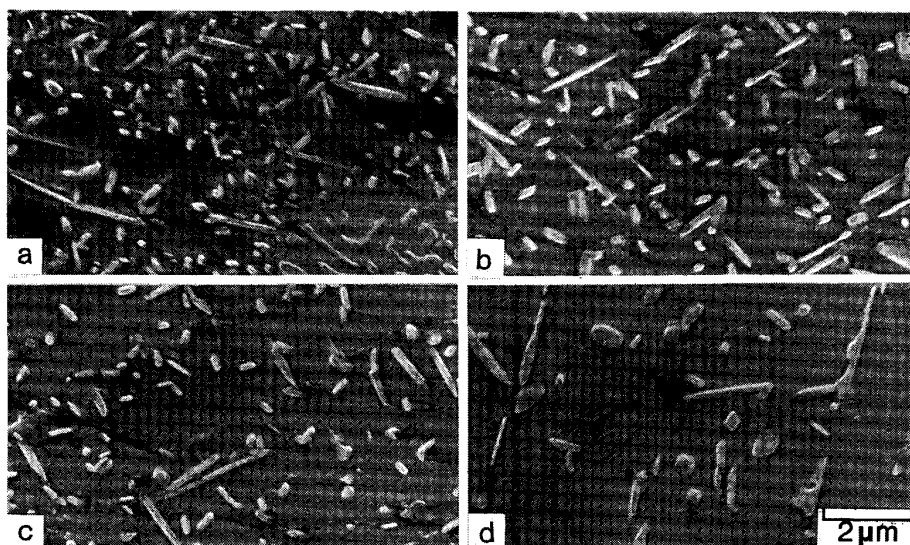
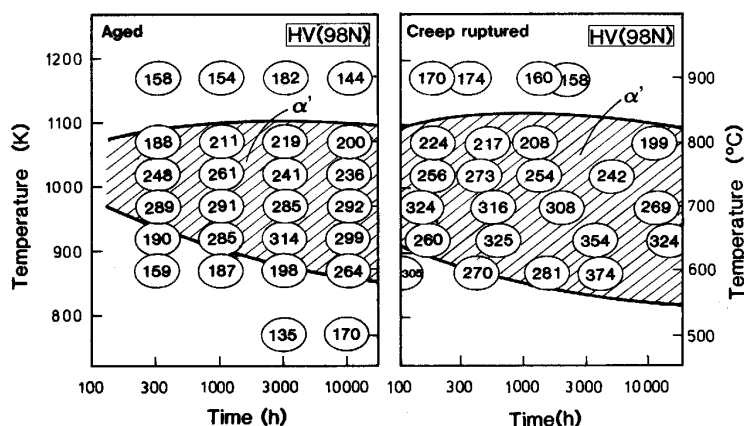


Photo. 4. Scanning electron micrographs of Fe-30Cr-50Ni-2Mo aged for 1000 h at 923(a), 973(b), 1023(c) and 1073 K(d).



a : Aged b : Creep ruptured

Fig. 5. Time-temperature-hardness and precipitation diagrams for Fe-30Cr-50Ni-2Mo.

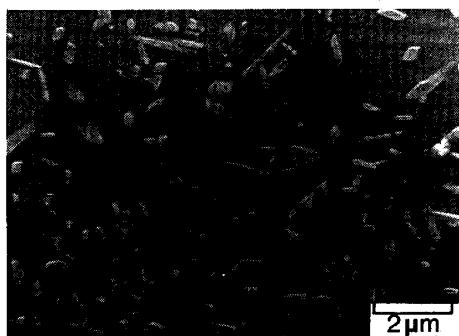


Photo. 5. Scanning electron micrograph of Fe-30Cr-50Ni-2Mo aged for 3000 h at 1023 K.

一方、クリーブ破断材 (Fig. 5b) の硬さは時効材と同様 873~1073 K の温度領域で大きく増加するが、923 K、300 h 以下及び 873 K においては時効材に比べ非常に高い。また、1073 K において 10000 h を超えた破断材の硬さは約 200 であり、硬さの時間依存性は時効材と同様、小さい。

Photo. 1 に示した時効材の光学顕微鏡観察において α' 相の粒内均一分散析出が生じていた領域を図中に斜線で示した。硬さが 200 を超える時効材において α' 相の粒内均一分散析出が生じている。また、 α' 相の粒内均一分散析出が生じた場合、硬さの増加量は 50 を超える。

クリーブ試験材についても光顕観察により α' 相の粒内均一分散析出の有無を調べ、 α' 相の粒内均一分散析出が生じている領域を図中に斜線で示した。時効材の結果と比較すると、応力負荷による組織の違いは 923 K 以下の短時間破断材において生じ、 α' 相の粒内均一分散析出は 923 K において応力負荷により約 10 倍速くなる。また、873 K、1000 h 以下の破断材の硬さは 300 近いが、 α' 相の粒内均一分散析出は生じていない。

3.4 クリーブ試験材における $M_{23}C_6$ の転位上析出

873 K、435.5 h クリーブ破断材及び 923 K、168 h ク

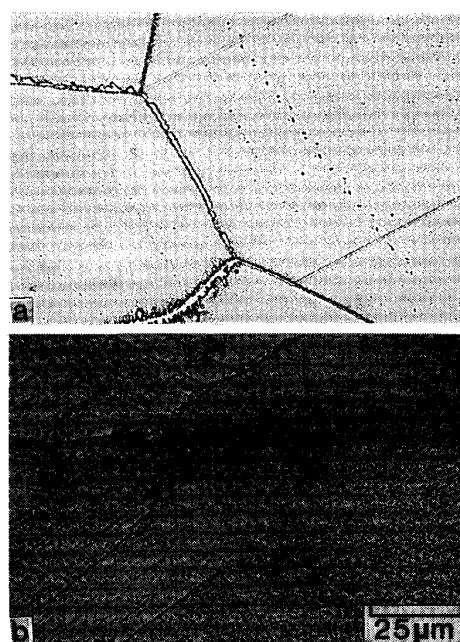


Photo. 6. Optical micrograph of Fe-30Cr-50Ni-2Mo creep ruptured at 873 K for 435.5 h (a) and at 923 K for 168 h (b).

リーブ破断材の光学顕微鏡組織を Photo. 6 に示す。硬さが 260 であった (Photo. 6b) 923 K、168 h 破断材においては α' 相の粒内均一分散析出が生じている。一方、硬さが 270 であった 873 K、435.5 h 破断材 (Photo. 6a) においては、 α' 相の粒内均一分散析出は生じていない。この 873 K、435.5 h 破断材の透過電子顕微鏡組織を Photo. 7 に示す。結晶粒内に非常に微細な第 2 相の転位上析出¹⁰⁾ が観察された。電子線回折により、第 2 相は $M_{23}C_6$ であると同定された。

4. 考 察

4.1 既存の耐熱鋼と比べた Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金の破断強度の特徴

Ti 及び Nb が添加された SUS321 及び SUS347 等の

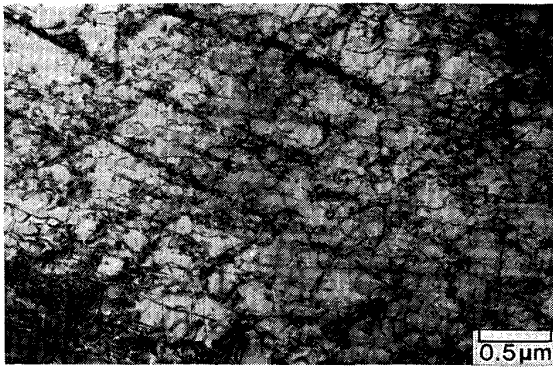


Photo. 7. Transmission electron micrograph of Fe-30Cr-50Ni-2Mo creep ruptured at 873 K-284.2 MPa for 435.5 h. Showing the precipitation on dislocations.

オーステナイト系耐熱鋼においてはMC炭化物が析出分散強化相として働く¹¹⁾こともあるが、これらを除くオーステナイト系耐熱鋼の多くは、炭化物 $M_{23}C_6$ を析出分散強化相としている¹²⁾。そのような耐熱鋼において、 $M_{23}C_6$ の粒内析出を示すC曲線¹³⁾¹⁴⁾の鼻に相当する温度は、923 K 以下にある。このため、973 K を超えると、粒内 $M_{23}C_6$ の粗大化¹⁵⁾¹⁶⁾に基づいた、粒内析出分散強化量の連続的な低下が生じて、長時間の破断強度が短時間破断データからの外挿値に比べ低くなる。ところが、Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金のクリープ破断強度の特徴として強調したように、本合金においては1073 K においても長時間側での破断強度の低下は生じない。

α' 相の粒内均一分散析出が最も短時間に生じる温度域は Fig. 5 に示したように、1000 K 以上と予想され、 $M_{23}C_6$ の粒内析出に比べ50から100 K 高温側にある。また、3.3 節で述べたように粒内均一分散析出した α' 相の粗大化速度はかなり遅いと予想される。 $M_{23}C_6$ の粒内析出と比較したこれらの α' 相の粒内均一分散析出の特徴と本合金の長時間クリープ破断強度との関連については4.4 節において論ずる。

4.2 Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金の高温クリープにおける炭化物 $M_{23}C_6$ による粒界析出強化

Photo. 1 に示したように本合金においては1173 K, 3000 h においても粒界の大半が炭化物で覆われていた。炭化物が粒界の大半を覆う場合、変形抵抗が増加すること、すなわち炭化物による粒界析出強化が働くことが、最近明らかにされた^{17)~23)}。第2相の結晶粒界に占める割合、 ρ (粒界破断率²¹⁾²²⁾と呼ぶ)が増加するとクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ は次式

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 (1 - \rho) \dots\dots\dots (1)$$

にしたがって減少する²¹⁾²²⁾。

ここで、 $\dot{\epsilon}_0$ は $\rho=0$ の時のクリープ速度である。本研究の合金における粒界第2相は Photo. 3 に示したと同様、いずれの温度においても $M_{23}C_6$ であった。すなわち、Photo. 6a に示した873 K, 435.5 h 破断材のように、 $M_{23}C_6$ の転位上析出が生じた場合も、粒界は粒状の $M_{23}C_6$ で覆われていた。また、 α' 相の粒内均一分散析出が生じた1023 K, 約300 h クリープ停止材においても、後述する4.5 節の Photo. 8 に示すように、 $M_{23}C_6$ の大半が粒内ではなく粒界に析出していた。とくに1173 K では $M_{23}C_6$ による粒界破断率 ρ が3000 h 近くまで高く、このことも本合金の組織的特徴である。これが α' 相の粒内均一分散析出が生じない1173 K において、急激な強度低下を示さない一因である可能性もある。ところで、既存の耐熱鋼においても1173 K 以下になると、 $M_{23}C_6$ による ρ が非常に高くなるが、本合金に匹敵する破断強度を示すものはない。このことから $M_{23}C_6$ による粒界析出強化だけで本合金の非常に高い破断強度を説明することが困難なことは明らかである。

4.3 クリープ抵抗に及ぼす $M_{23}C_6$ の粒内転位上析出と α' 相の粒内均一分散析出の効果

Fig. 3 において923 K の1000 h 以上及び973 K の1000 h 以下における破断応力はこれ以外の試験条件における破断応力に比べ高いことを述べた。その原因としてこれらの条件下における(1)一時的な変形抵抗の増加、及び(2)加速クリープ域の一時的な延長、により破断時間が長くなり、その結果破断応力が高くなったことが考えられる。後者の場合、破断伸びを増加させることが予想されるが、前述した試験条件における一時的な破断伸びの増加は生じなかった。このことから923 及び973 K において一時的に生じた破断応力の増加は、変形抵抗の増加²⁴⁾に起因するものと考えられる。時効材においてはこの温度域での顕著な組織変化は生じなかったが、破断材においては973 K 以下で Photo. 7 に示した $M_{23}C_6$ の転位上析出が生じた。 $M_{23}C_6$ の転位上析出が、クリープ試験材においてのみ観察されるのは、応力負荷により多数導入された転位を $M_{23}C_6$ が析出位置とする¹⁴⁾ ことによる。なお、後述する4.5 節の Photo. 8 に示すように、1023 K においては、数100 h を超えると、 $M_{23}C_6$ の高密度な粒内転位上析出は観察されなくなる。

ところで、 α' 相の粒内均一分散析出は873 K においては最長の4000 h 破断材でのみ観察された。このことから、 $M_{23}C_6$ の高密度な粒内転位上析出と α' 相の粒内均一分散析出が同時に応力-破断時間曲線に影響する温度域は923 及び973 K であり、Fig. 3 において一時的な破断応力の増加が生じた温度域と一致している。この

ことから、923 及び 973 K で一時的な破断応力の増加が生じたことは、 α' 相の粒内均一分散析出と $M_{23}C_6$ の高密度な粒内転位上析出とによる析出分散強化が働き、高い変形抵抗を示したものと考えられる。

4.4 クリープ抵抗に及ぼす α' 相の粒内均一分散析出の影響

クリープ抵抗に及ぼす α' 相の粒内均一分散析出の効果を定量的に明らかにするため、(i) 固溶化熱処理材、(ii) α' 相を粒内均一分散析出させた 973 K、1000 h 時効処理材、及び (iii) 時効材の素地組成と同一の組成を持つ γ 単相合金 (ZD3 (Table 1)) についてクリープ試験を行った。なお、ZD3 の炭素量は 0.004 wt% であり、破断材においても炭化物の析出は生じていない。クリープ試験は α' 相の粒内均一分散析出が生じず、 $M_{23}C_6$ の高密度な転位上析出が生じる 873 K、294 MPa で行った。この条件における 3 種の試料のクリープ曲線を Fig. 6 に示す。 γ 単相の ZD3 に比べ固溶化熱処理材の破断時間は約 5 倍長い。また、固溶化熱処理材の最小クリープ速度は $3.5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ であり、ZD3 の値 ($18.5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$) の約 1/5 であった。固溶化熱処理材のクリープ抵抗が ZD3 に比べ高いのは、 $M_{23}C_6$ の高密度な転位上析出による析出分散強化が働いたことに起因する。一方、 α' 相が粒内均一分散析出した時効処理材の破断時間は固溶化熱処理材の 2 倍であり、最小クリープ速度 ($1.5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$) も 1/2 強に減少していた。973 K、1000 h 時効処理材においては、 $M_{23}C_6$ は大半が粒界上に析出し、この析出も完了しているため、粒内において転位上析出は生じない。4.2 節で述べたように、 $M_{23}C_6$ が粒界上に析出すると、いわゆる $M_{23}C_6$ による粒界析出強化^{17)–19)} が働き変形抵抗が増加する。しかし、クリープ破断した固溶化熱処理材の粒界は時効処理材と同様、

大半が $M_{23}C_6$ によって覆われていたため、両試料における $M_{23}C_6$ による粒界析出強化量の差は小さいものと考えられる。これらのことから、 α' 相の粒内均一分散析出による析出分散強化量は $M_{23}C_6$ の高密度な転位上析出による析出分散強化量に比べより大きいものと結論される。

4.5 α' 相の粒内均一分散析出による強化機構

bcc 金属析出相による強化合金としては高温ガス炉の中間熱交換機用としてわが国で開発研究が盛んに行われた Ni-Cr-W 系合金²¹⁾²³⁾²⁶⁾ を挙げることができる。

この合金においては 1273 K のクリープ中に過飽和の bcc タングステン相²⁷⁾²⁸⁾ が粒内に析出する。当初はその析出密度が非常に低かったにもかかわらず、タングステン相による析出分散強化が期待できると考えられていた²⁹⁾³⁰⁾。しかし、現在ではそのような効果は小さく、タングステン相による粒界析出強化が主なる強化機構であることが明らかにされている^{20)–23)}。したがって、bcc 金属相の粒内析出分散強化によってクリープ強度が増加したという報告はこれまで存在しない。そこで、以下に α' 相の粒内均一分散析出によりクリープ変形抵抗が増加した機構について検討を加える。

1023 K、98 MPa のクリープ試験をクリープ速度がほぼ最小となる 308 h (破断時間の 23.6%) で停止した試料の透過電子顕微鏡組織を Photo. 8 に示す。 α' 相は結晶粒内において長さ約 1 μm のラスとして、ウィドマンステッテン状に析出している。Photo. 7 に示した $M_{23}C_6$ の転位上析出に比べると析出密度は低い、体積率は大きく、 α' 相はそれぞれが交差するほどに析出しており、Ni-Cr-W 合金におけるタングステン相の析出²⁹⁾³⁰⁾ に比べると、細かく、均一に分散しているといえるが、粒子間距離³¹⁾ は 1 μm 前後であり、大きな析出分散強化量が期待できる値ではない。また、この条件

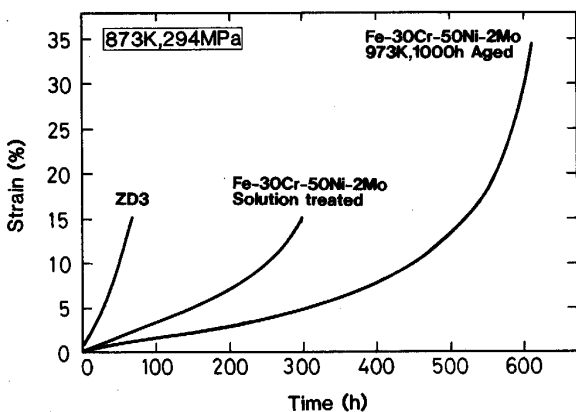


Fig. 6. Creep curves at 923 K-294 MPa for ZD3 solution treated and Fe-30Cr-50Ni-2Mo solution treated and aged at 973 K for 1000 h.



Photo. 8. Transmission electron micrograph of Fe-30Cr-50Ni-2Mo creep interrupted for 308 h at 1023 K-98 MPa. Showing the intragranular precipitation of α' phase.

における炭化物の粒内析出量は少なく、析出密度は低い。

ここで、視野中の転位はいずれも α' 相に絡むように分布しており、 α' 相が交差している領域において転位密度はとくに高い。このことから、 α' 相が互いに交差するように析出した場合、 γ 素地が狭い範囲で分割され、素地の変形が抑制されることが考えられる。粒内に数 μm の第二相が析出し、粒内の変形抵抗を高める例として γ' 相の体積率が 60% を超える Ni 基超合金のクリープ試験材において形成される γ' 相のラフト^{32)~34)}が挙げられる。ラフトは引張方向に対し垂直に成長して、 γ 素地とラフトによる層状組織を形成する。ラフトの Aspect 比^{32)~34)}が高く、その配列が規則的な場合は、ラフトの形状のために転位の上昇運動がある応力以下において困難となり、変形抵抗が高くなると信じられている³³⁾³⁴⁾。 α' 相は γ' 相のラフトのように引張軸に平行には配行していないが、互いに接するように析出すると、 γ 素地を狭い範囲に分割するため、転位の上昇運動を抑制する効果を持つことが考えられる。

この場合、 α' 相は高温クリープにおいて硬質の障害物として働くと考えられる。 α' 相は前述したようにほぼ純粋な Cr であることから、融点を 2163 K とすると、 $T_m/2$ は 1073 K を超える。したがって、1073 K 近くまでは回復は遅く、硬質の強化相として働いたといえる。

これらの結果より、本合金が高温長時間にわたり優れた破断強度を示すのは主に α' 相の粒内析出分散強化によるものと結論される。

5. 結 論

1) Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金は 923~1073 K の温度範囲で bcc Cr 相 (α' 相) の析出により著しく強化される。

2) 873 K において短時間側では $M_{23}C_6$ の転位上析出により強化されるが、長時間側では α' 相の析出により強化される。

3) α' 相の粒内均一分散析出による強化は、炭化物 $M_{23}C_6$ による析出分散強化に比べ、長時間にわたり安定である。このため、 α' 相で強化された Fe-30Cr-50Ni-2Mo 合金は長時間側での強度の低下が少ない。

文 献

- 1) 伊坂 弘, 村松清貴: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 730
- 2) M. G. GEMMILL: The Technology and Properties of Ferrous Alloys for High-Temperature Use (1966), p. 162 [George Newnes Limited, London]
- 3) G. G. FOSTER and L. H. J. TOFT: J. Inst. Fuel, 25 (1962), p. 28
- 4) 田村 学, 山之内直次: 鉄と鋼, 71 (1985), S1290
- 5) 千野 淳, 平谷 晃, 井樋田睦, 瀬野英夫, 岩田英夫: 鉄と鋼, 72 (1986), S416
- 6) 田村 学, 山之内直次, 遠山 晃, 白石 隆, 村瀬定彦, 松尾興二: 日本鋼管技報 (1987) 116, p. 33
- 7) F. R. LARSON and J. MILLER: Trans. ASME, 74 (1952), p. 765
- 8) F. A. SHUNK: Constitution of Binary Alloys, Second supplement (1969) [New York, McGraw-Hill]
- 9) G. KURDJUMOV and G. SACHS: Z. Physik, 64 (1930), p. 325
- 10) S. L. MANHAN and P. RODRIGUEZ: Met. Sci., 17 (1983), p. 63
- 11) F. H. R. FROES, R. W. K. HONEYCOMBE and D. H. WARRINGTON: Acta Metall., 15 (1967), p. 57
- 12) P. MARSHALL: Austenitic Stainless Steels, Microstructure and Mechanical Properties (1984), p. 31 [Elsevier Applied Science Publishers]
- 13) C. J. NOVAK: Handbook of Stainless Steels ed. by D. PECKNER and I. M. BERNSTEIN (1978), p. 4.1 [New York, McGraw-Hill]
- 14) D. G. MORRIS and D. R. HARRIES: Met. Sci., 12 (1978), p. 525
- 15) K. J. IRVINE: J. Iron Steel Inst., 199 (1961), p. 153
- 16) 河部義邦, 中川龍一, 向山 保: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 48
- 17) 張 俊善, 竹山雅夫, 松尾 孝, 菊池 實, 田中良平: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 183
- 18) 張 俊善, 陳 衛星, 曹 智本, 田中良平: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 545
- 19) 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: 学振 123 委研究報告, 30 (1989), p. 159
- 20) R. TANAKA, M. KIKUCHI, T. MATSUO, S. TAKEDA, H. NISHIKAWA, T. ICHIHARA and M. KAJIHARA: Proc. 4th Inter. Symp. Superalloys (1980), p. 481
- 21) T. MATSUO, M. TAKEYAMA, M. KIKUCHI and R. TANAKA: TMS-AIME Technical Paper (1986), F86-10
- 22) 竹山雅夫: 東京工業大学 学位論文 (1986)
- 23) T. MATSUO, M. UEKI, M. TAKEYAMA and R. TANAKA: J. Mater. Sci., 22 (1987), p. 1901
- 24) F. C. MONKMAN and N. J. GRANT: Proc. ASTM, 56 (1956), p. 593
- 25) D. G. MORRIS and D. R. HARRIES: Proc. ASTM, 12 (1978), p. 532
- 26) 田中良平, 松尾 孝: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 226
- 27) 菊池 實, 梶原正憲, 角屋好邦, 武田修一, 田中良平: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 2246
- 28) 梶原正憲, 角屋好邦, 菊池 實, 田中良平: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1773
- 29) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 118
- 30) 太田定雄, 青田健一, 元田高志: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1031
- 31) E. OROWAN: Discussion in Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Institute of Metals, London (1948), p. 451
- 32) D. D. PEARSON, F. D. LEMKEY and B. H. KEAR: Superalloys 1980, ASM, Metals Park, OH (1980), p. 513
- 33) M. V. NATHAL: Metall. Trans. A, 18 (1987), p. 1961
- 34) M. V. NATHAL, R. A. MACKAY and R. V. MINER: Metall. Trans. A, 20 (1989), p. 133