

Ni-30Cr 合金の高温クリープ抵抗に及ぼす 粒界に沿った転位上析出の効果

近藤 義宏*・石崎 敦士*²・行方 二郎*

Effect of Carbide Precipitation Formed on Dislocations along Grain Boundaries on High Temperature Creep Resistance of a Ni-30Cr Alloy

Yoshihiro KONDO, Atsushi ISHIZAKI and Jirou NAMEKATA

Synopsis:

The high temperature creep resistance of as solution treated specimen of a Ni-30Cr alloy containing 0.04wt% carbon has been investigated by comparing with that of the specimen aged at 900°C for 1000 h, focusing on the difference in carbide morphology. Minimum creep rate of as solution treated specimen was two orders of magnitude less than that of the aged one under higher stress levels. In as solution treated specimen crept under higher stress levels, most of grain boundaries were covered with intergranular carbides and the region consisting of fine carbides precipitated on dislocations were formed along grain boundaries. Corresponding to the formation of this region, the marked reduction in minimum creep rate occurred. Carbide precipitation on dislocation during creep was attributed to the formation of the region with high dislocation density along the grain boundaries due to the high area fraction in grain boundaries covered by carbides.

Key words: superalloy; metallography; precipitation; creep.

1. 緒 言

オーステナイト系耐熱鋼の約 800°C 以下におけるクリープ試験では、変形により導入された転位を析出サイトとして、複合面心立方構造の炭化物 $M_{23}C_6$ が析出する。このような $M_{23}C_6$ の転位上析出は転位密度を高め、より高密度の転位上析出を誘発して、変形抵抗をさらに増加させる^{1)~7)}。SUS 304HTB を 700°C でクリープ破断試験した場合、10 000 h を超える破断材において、 $M_{23}C_6$ の粒内転位上析出がいまだ安定に存在し、これによる析出分散強化が有効に働いていることが指摘された¹⁾²⁾。また、森岡らは、窒素の添加は高温クリープにおいて、転位密度を非常に高め、炭化物の転位上析出を促して、クリープ抵抗を著しく増加させることを指摘した³⁾。しかし、クリープ試験温度が 800°C 以上に高くなると SUS 304H においては、 $M_{23}C_6$ の粒界析出が優先するようになり、転位上析出は抑えられる。これは、クリープの応力レベルが高温ほど低下することに対応して応力負荷により導入される転位密度が低くなること及び

高温ほど γ 素地中の過飽和炭素量が減少する⁷⁾ ことによるものと考えられる。

しかし、Cr, Ni 量の変動により炭素固溶量が低下した場合⁸⁾ はより高温側でも $M_{23}C_6$ の転位上析出が生じること期待できる。

筆者らは 0.036 wt% の炭素を添加した Ni-30Cr 合金の固溶化材について 900°C の高温クリープを行ったところ、粒界に沿って非常に高密度な $M_{23}C_6$ の転位上析出が生じ、クリープ抵抗が増加することを確認した。

そこで本研究では、0.036 wt% の炭素を含む Ni-30Cr 合金の固溶化材と、これに 900°C で 1000 h の時効処理を施した時効材のクリープ特性を比較して、炭化物の転位上析出が生じた理由及びそのクリープ抵抗に及ぼす効果について検討する。

2. 実験方法

供試材は、炭素量が 0.036 wt% の Ni-30Cr 合金であり、その化学組成を Table 1 に示す。供試合金は真空高周波炉で溶製後、アルゴン雰囲気中で鍛造した。得られ

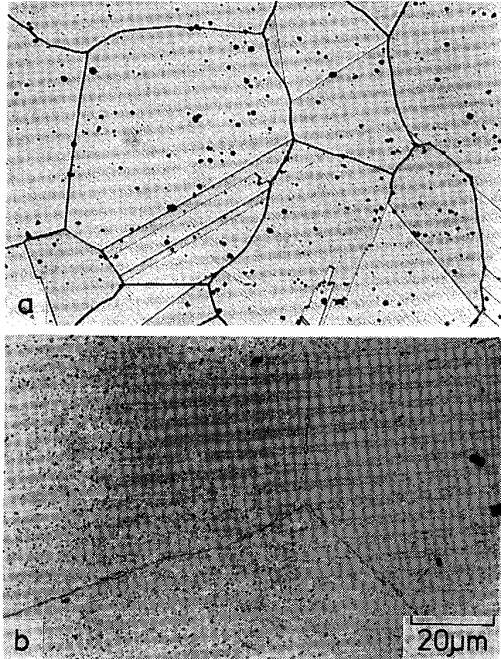
平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 11 月 10 日受付 (Received Nov. 10, 1989)

* 防衛大学校 工博 (The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239)

*2 防衛大学校 (The National Defence Academy)

Table 1. Chemical composition of a Ni-30Cr alloy studied (wt%).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	N
0.036	0.16	0.01	70.57	28.83	0.39	0.009



a : Solution treated b : Aged

Photo. 1. Optical microstructures of solution treated and aged alloys.

た3 kgのインゴットは13 mm丸棒に熱間鍛伸した後、1250°C、1 hの固溶化熱処理を施して、結晶粒径を約200 µmに調整した。また固溶化材を900°Cで1000 h加熱した時効材をも準備した。

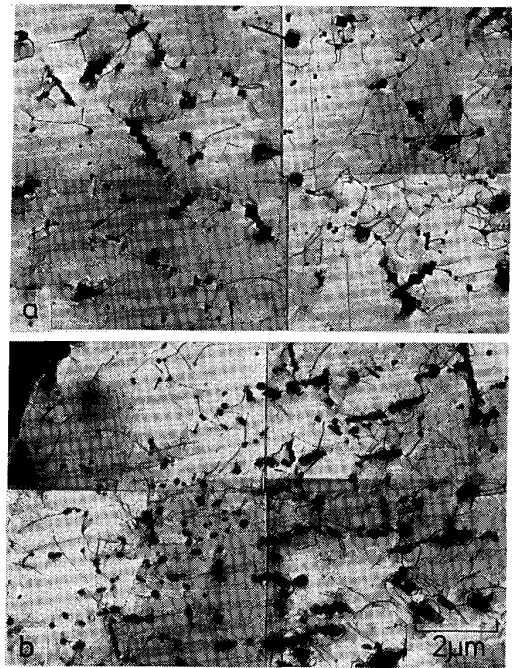
クリープ試験は900°C、応力3~10 kgf/mm²で行い、いずれも伸びに応じ荷重を漸次除荷することにより一定応力試験とした。なお、伸びはつば付き試験片に取り付けた伸び計の値を、差動トランスを介して自動記録させたものから読み取った。

組織観察には、光顕、SEM及びTEMを用いた。結晶粒界に占める炭化物の割合(以後、粒界被覆率と呼ぶ)は、デジタイザーを用い竹山らの手法⁹⁾により測定した。

3. 実験結果

3.1 固溶化材及び時効材の組織

固溶化材及び900°C、1000 h時効材の光顕組織をPhoto. 1に示す。固溶化材(Photo. 1a)は、未固溶相はほとんどなく単相であり、結晶粒径は約200 µmによく調整されている。一方、時効材(Photo. 1b)にお



a : In grain b : In the vicinity of intergranular carbides

Photo. 2. Transmission electron micrographs of as aged alloy.

いては、粒内に均一に分散析出した粒状相が認められる。また、結晶粒界の大半は塊状の第二相で覆われている。

900°C、1000 h時効材の透過電顕観察組織をPhoto. 2に示す。粒内においてはPhoto. 2aに示すように粒界近傍(Photo. 2b)に比べ転位上析出は少なく、炭化物の析出密度は数個/µm²であった。なお、透過電顕の電子回折により、粒界の塊状相及び粒内の粒状相はともに炭化物M₂₃C₆であると同定された。

3.2 固溶化材と時効材のクリープ特性の比較

3.2.1 クリープ破断特性

固溶化材及び時効材の900°C、応力10 kgf/mm²におけるクリープ曲線をFig. 1に示す。固溶化材のクリープ抵抗は時効材に比べ非常に高く、破断時間は時効材の約4倍であるが、破断伸びは時効材の約12%に比べ非常に小さく、約4%である。

固溶化材及び時効材の応力-破断時間曲線をFig. 2に示す。いずれの応力においても、時効材に比べ固溶化材の破断時間は長く、両者の差は高応力短時間側で大きく、低応力長時間側では小さい。

3.2.2 最小クリープ速度

固溶化材及び時効材の900°C、応力10及び3 kgf/mm²におけるクリープ速度-時間曲線をFig. 3に示す。本研究において最も高応力の10 kgf/mm²においては、固溶化材の遷移クリープ域におけるクリープ速度の減少

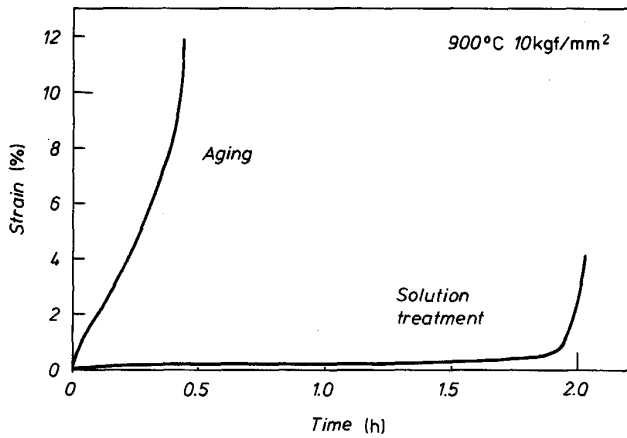


Fig. 1. Creep curves of solution treated and aged alloys at 900°C-10 kgf/mm².

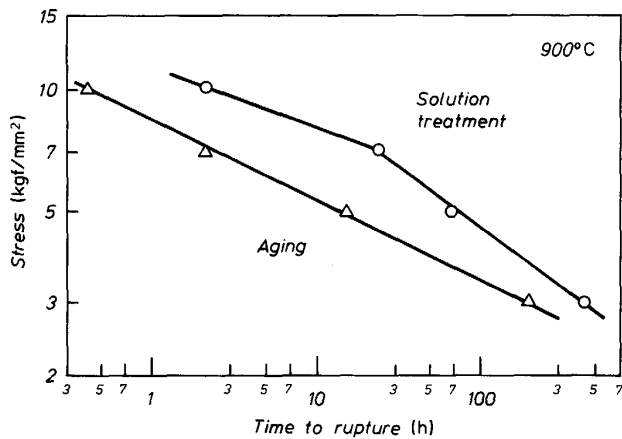


Fig. 2. Stress-time to rupture curves of solution treated and aged alloys at 900°C.

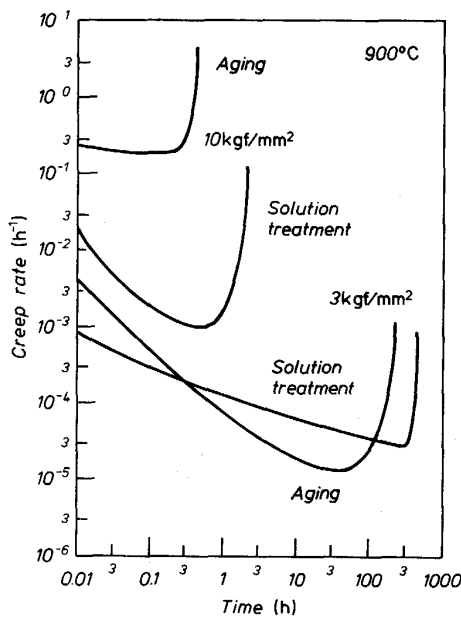


Fig. 3. Creep rate-time curves of solution treated and aged alloys at 900°C-3 and 10 kgf/mm².

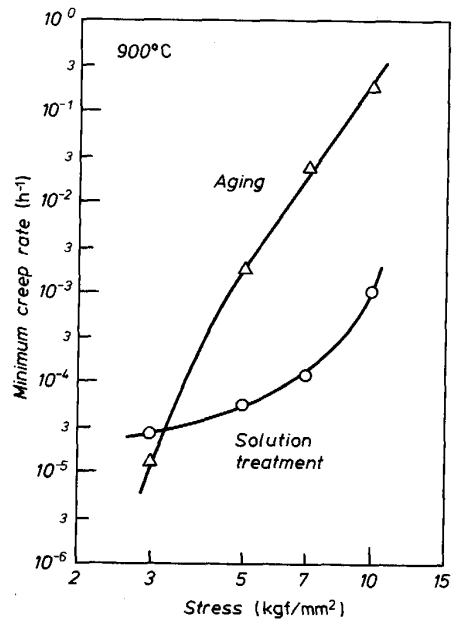


Fig. 4. Stress-minimum creep rate curves of solution treated and aged alloys at 900°C.

量は時効材に比べ大きく、固溶化材の最小クリープ速度は時効材に比べ2桁以上も小さくなる。一方、応力が3 kgf/mm² にまで低下すると、固溶化材の最小クリープ速度は高応力の場合とは逆に、時効材に比べ約3倍大きくなる。

固溶化材及び時効材の応力-最小クリープ速度曲線を Fig. 4 に示す。固溶化材の最小クリープ速度は高応力側では時効材に比べ2桁以上小さな値を示すが、7 kgf/mm² 以下では、応力の低下に伴い、時効材とのクリープ速度の差は急激に減少し、3 kgf/mm² では逆に時効材に比べ3倍程度大きくなる。なお、最小クリープ速度の応力指数、 n 値を求めた結果、高応力側では固溶化材及び時効材ともに約7を示したが、低応力側では時効材の n 値は約10に増加したのに対して、固溶化材の n 値は約1.5にまで減少した。

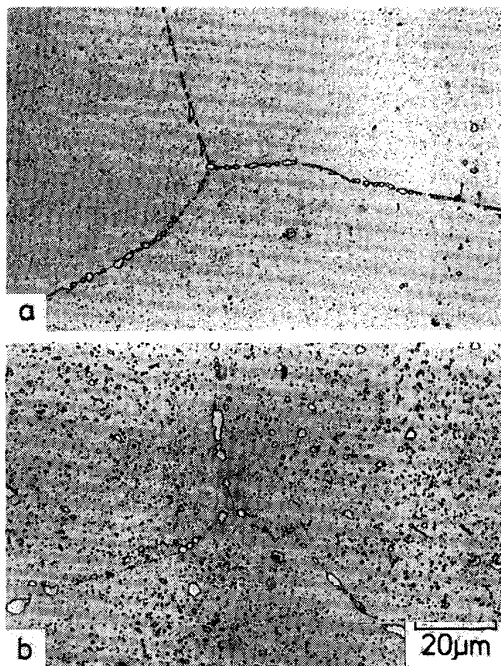
4. 考 察

4.1 クリープ抵抗の応力依存性に及ぼす転位上析出の効果

本節では、固溶化材のクリープ抵抗が時効材に比べ高応力側では非常に高い値を示したのに対して、低応力側では逆に時効材に比べ小さな値を示した原因を検討する。

4.1.1 高応力側でのクリープ抵抗に及ぼす転位上析出の効果

本研究で最も高応力である 10 kgf/mm² でクリープ破



a : Solution treated b : Aged

Photo. 3. Optical microstructures of solution treated and aged alloys crept at 900°C-10 kgf/mm².

断した固溶化材及び時効材の光顕組織を Photo. 3 に示す。固溶化材 (Photo. 3a) の結晶粒界は大半が微細な炭化物で密に覆われている。一方、時効材 (Photo. 3b) の結晶粒界も粗大化した塊状の炭化物で覆われているが、炭化物の粒界被覆率は固溶化材に比べ低い。ところで、竹山らは第二相が結晶粒界に析出した場合、粒界析出強化が働き、クリープ速度を低下させることを指摘した⁹⁾⁻¹²⁾。そこで、まず炭化物による (粒界炭化物はいずれの試料においても $M_{23}C_6$ と同定されたため、以後、炭化物は $M_{23}C_6$ とする) 粒界被覆率を竹山らの手法⁹⁾により測定し、 $M_{23}C_6$ による粒界析出強化量を抽出評価する。固溶化材及び時効材のクリープ破断時間に伴う $M_{23}C_6$ の粒界被覆率の変化を Fig. 5 に示す。固溶化材の $M_{23}C_6$ による粒界被覆率は数 h 破断材では約 0.9 であり、時効材に比べ約 0.2 高い。竹山らの提案した第二相による粒界被覆率 ρ ($0 \leq \rho \leq 1$) の増加による最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ の減少を表す式: $\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m0} = 1 - \rho(\dot{\epsilon}_{m0})$: 第二相が粒界に析出していないと仮定した場合の最小クリープ速度⁹⁾ に、固溶化材及び時効材の粒界被覆率をそれぞれ代入すると、固溶化材の粒界被覆率が時効材に比べ高いことによるクリープ速度の減少量は約 1/3 であった。このことから、 $M_{23}C_6$ による粒界析出強化量の増加だけでは、固溶化材のクリープ抵抗が高応力側では時効材に比べ 2 桁以上も高くなったことは説明でき

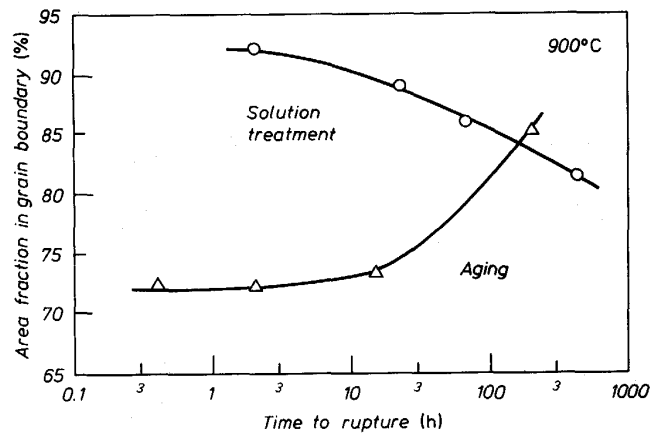
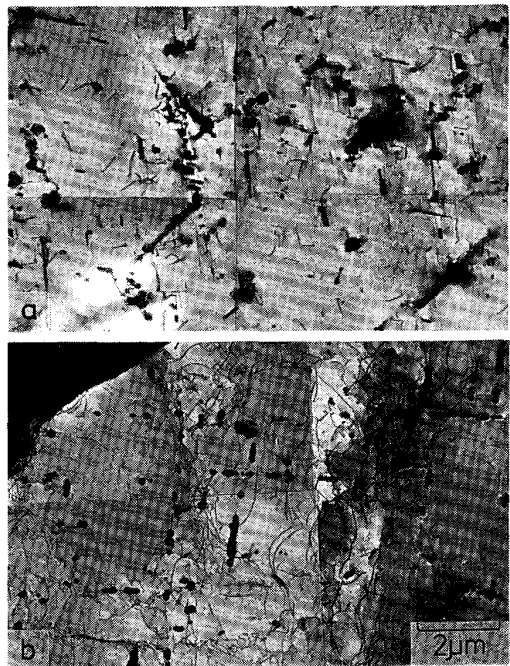


Fig. 5. Changes in area fraction in grain boundary of carbide with time to rupture of solution treated and aged alloys at 900°C.



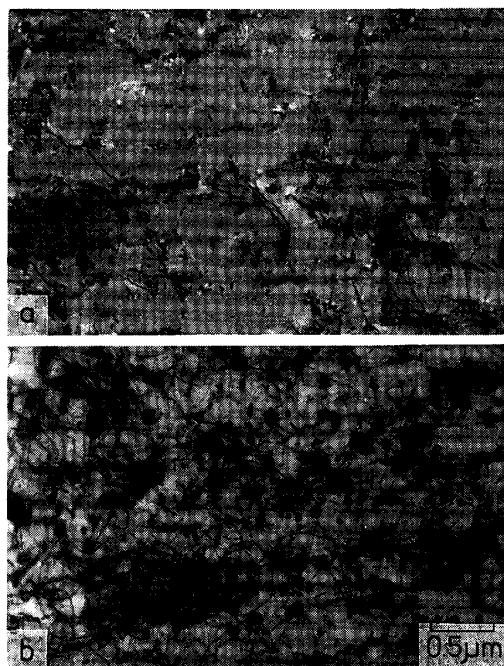
a : In grain b : In the vicinity of intergranular carbides

Photo. 4. Transmission electron micrographs of aged alloy crept at 900°C-10 kgf/mm².

ない。

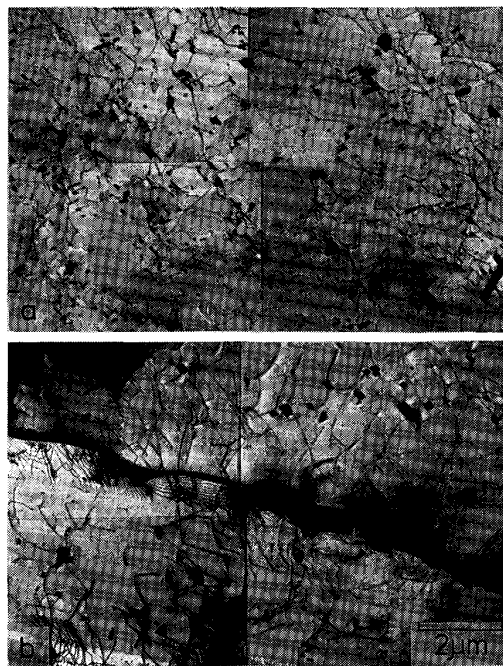
応力 10 kgf/mm² でクリープ破断した時効材の粒内及び粒界近傍の透過電顕組織を Photo. 4 に示す。時効材の粒内及び粒界近傍では粒状あるいは棒状の $M_{23}C_6$ がまばらに分布し、その析出密度は粒内 (Photo. 4a) 及び粒界近傍 (Photo. 4b) で差はない。

応力 10 kgf/mm² でクリープ破断した固溶化材の粒内及び粒界近傍の透過電顕組織を Photo. 5 に示す。固溶化材における $M_{23}C_6$ の転位上析出は時効材に比べ活発に生じているが、粒界近傍 (Photo. 5b) での $M_{23}C_6$ の



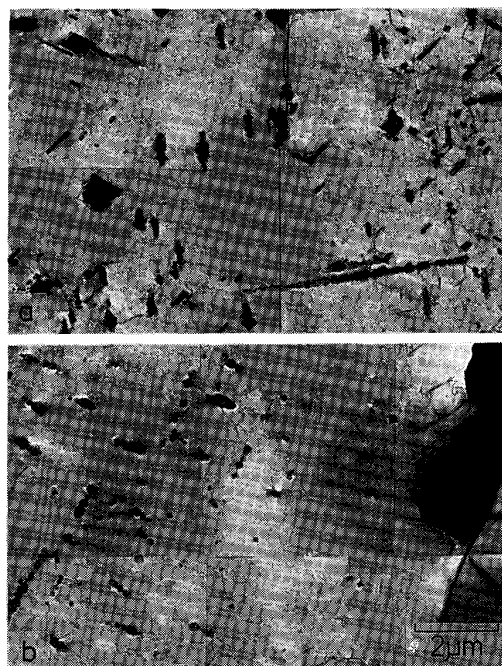
a : In grain b : In the vicinity of intergranular carbides

Photo. 5. Transmission electron micrographs of solution treated alloy crept at 900°C-10 kgf/mm².



a : In grain b : In the vicinity of intergranular carbides

Photo. 7. Transmission electron micrographs of solution treated alloy crept at 900°C-3 kgf/mm².



a : In grain b : In the vicinity of intergranular carbides

Photo. 6. Transmission electron micrographs of aged alloy crept at 900°C-3 kgf/mm².

転位上析出は粒内 (Photo. 5a) に比べ非常に高密度である。

このことから、高応力側で固溶化材のクリープ抵抗が時効材に比べ著しく大きくなったのは $M_{23}C_6$ による粒

界析出強化と粒界に沿って形成された高密度の $M_{23}C_6$ の転位上析出による強化に起因するものと結論される。

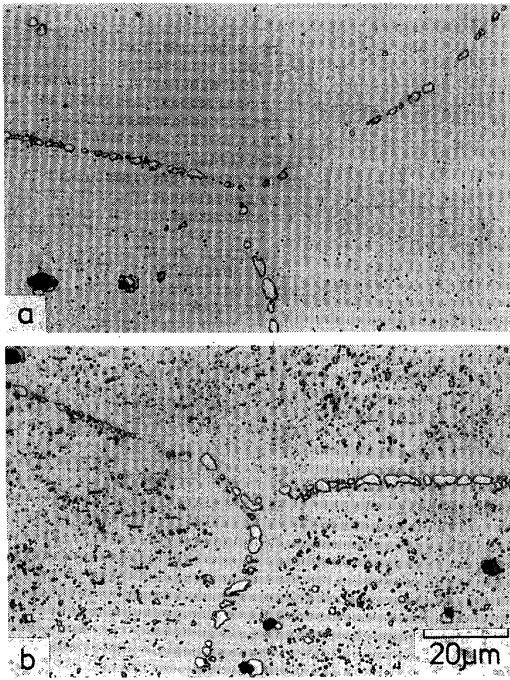
4.1.2 低応力側でのクリープ抵抗に及ぼす $M_{23}C_6$ の転位上析出の効果

本研究で最も低応力である 3 kgf/mm² でクリープ破断した時効材の粒内及び粒界近傍の透過電顕組織を Photo. 6 に示す。時効材の 3 kgf/mm² における破断材では高応力側における破断材 (Photo. 4) と同様、 $M_{23}C_6$ の転位上析出は少なく、また、 $M_{23}C_6$ の析出密度は、粒内 (Photo. 6a) と粒界近傍 (Photo. 6b) で差はなく、高応力の破断材に比べ低い。

応力 3 kgf/mm² でクリープ破断した固溶化材の粒内及び粒界近傍の透過電顕組織を Photo. 7 に示す。粒界近傍 (Photo. 7b) においては、Photo. 5 に示した高応力破断材で観察された粒界に沿った高密度の $M_{23}C_6$ の転位上析出は全く観察されず、析出密度は粒内 (Photo. 7a) と差はない。

応力 3 kgf/mm² でクリープ破断した固溶化材及び時効材の光顕組織を Photo. 8 に示す。固溶化材 (Photo. 8a) の粒界は粗大化した塊状の $M_{23}C_6$ で覆われている。一方、時効材 (Photo. 8b) の粒界は大半が $M_{23}C_6$ で覆われ、 $M_{23}C_6$ による粒界被覆率は固溶化材に比べ高い。

ところで、Fig. 5 で示したように、固溶化材の粒界被覆率は低応力長時間側で減少するのに対し、逆に時効



a: Solution treated b: Aged

Photo. 8. Optical microstructures of solution treated and aged alloys crept at 900°C-3 kgf/mm².

材では低応力長時間側で急激に増加して固溶化材よりも高い値を示す。したがって、低応力側で固溶化材のクリープ抵抗が時効材に比べ減少したのは、低応力側では、粒界近傍での高密度な M₂₃C₆ の転位上析出による析出分散強化が期待できないこと及び時効材の粒界被覆率が増加したため、固溶化材の粒界被覆率が時効材に比べ相対的に低くなったことによると推論される。

4.1.3 M₂₃C₆ の転位上析出が生じた試料のクリープ抵抗の応力依存性

固溶化材で観察された高密度な M₂₃C₆ の転位上析出が生じた場合には、低応力においてもクリープ速度が桁違いに減少するか否かを固溶化材の高応力のクリープ試験において、応力除荷試験を行うことにより検討した。

固溶化材について、応力 10 kgf/mm² のクリープ試験を行い、最小クリープ速度を示した時点で、応力除荷して、応力を 3 kgf/mm² としたときの固溶化材のクリープ速度-時間曲線を Fig. 6 に示す。なお、Fig. 3 で示した固溶化材の 10 及び 3 kgf/mm² の一定応力におけるクリープ速度-時間曲線も同図に併せて示した。応力除荷試験を行った試料の応力除荷前のクリープ速度-時間曲線は 10 kgf/mm² の一定応力でクリープ試験した結果と一致している。3 kgf/mm² に応力除荷した時の最小クリープ速度は 3 kgf/mm² の一定応力での結果に比べ 1 桁以上も高い値を示す。応力除荷直後は 10 kgf/mm² 破

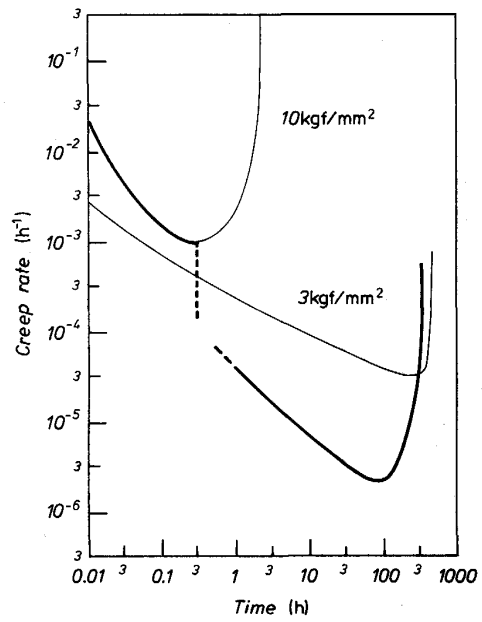


Fig. 6. Creep rate-time curves of solution treated alloy conducted stress reduction test from 10 to 3 kgf/mm² when creep rate reached minimum at 900°C-10 kgf/mm².

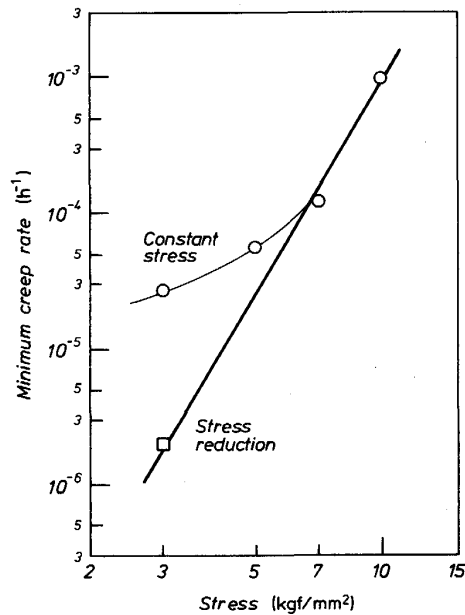


Fig. 7. A plot of minimum creep rate after stress reduction test from 10 to 3 kgf/mm² on a stress-minimum creep rate curve of solution treated alloy at 900°C under constant stress.

断材とほぼ同様、粒界は M₂₃C₆ で密に覆われ、粒界に沿って高密度な M₂₃C₆ の転位上析出が生じていると考えられる。

応力除荷試験で得られた最小クリープ速度を、Fig. 4 に示した固溶化材の応力-最小クリープ速度曲線に併せ

て、Fig. 7 に示す。応力除荷試験で得られた最小クリープ速度は高応力側での応力-最小クリープ速度曲線の延長線上にある。また、一定応力クリープ試験と応力除荷試験での最小クリープ速度の差は約 7 kgf/mm^2 以下から生じ、その差は低応力ほど大きくなる。その原因としては、まず、粒界に沿った M_{23}C_6 の転位上析出が形成しにくくなることが考えられる。なお、固溶化材の粒界被覆率が低応力ほど減少することもその一因と考えられる。

4.2 粒界に沿った M_{23}C_6 の転位上析出

前節までに、炭素を 0.036 wt% 添加した Ni-30Cr 合金では 900°C の高応力、短時間側クリープにおいて粒界に沿った M_{23}C_6 の転位上析出が生じ、これがクリープ抵抗を著しく増加させることを示した。そこで本節では、粒界に沿った M_{23}C_6 の転位上析出が高温クリープにおいて生じた原因を検討する。

M_{23}C_6 の転位上析出はクリープ中に生じる転位密度が高いほど容易に生ずる。窒素添加が M_{23}C_6 の粒内転位上析出を増加させること³⁾は窒素の固溶強化による加工硬化能の増加と見なすことができる。高温クリープにおいては加工硬化能、すなわち粒内変形抵抗が高いものほど転位密度の高い下部組織を形成する¹³⁾¹⁴⁾。一方、竹山らは Ni-Cr-W 系合金のクリープ試験において、粒界析出相の近傍では多数の転位が推積して、粒界析出相が転位の障害物として働くことを示し、析出相のない粒界面積比の減少に比例してクリープ抵抗が増加する粒界析出強化機構を提案した^{9)~11)}。また、同様の粒界析出強化が Nimonic 80A¹⁵⁾ 及び Inconel 617¹⁶⁾ でも確認されており、いずれの検討においても、第二相の粒界被覆率が高くなると、粒界に沿って転位密度の高い領域が形成されることが確認されている。本研究においても、高応力でクリープ試験した固溶化材では M_{23}C_6 による粒界被覆率は Fig. 5 に示すように 0.9 以上であり、また、Photo. 5b に示すように、粒界 M_{23}C_6 近傍では転位密

度の高い複雑な下部組織を形成していた。これらのことから、Fig. 8 に示すように粒界を M_{23}C_6 が密に覆うと、転位が消滅できる粒界面積が小さくなり、粒界 M_{23}C_6 近傍で局所的に変形抵抗が増加して転位の堆積が生じ^{9)~11)}、転位密度が非常に高くなり、 M_{23}C_6 の転位上析出を促進させるものと推論される。すなわち、粒界に沿った高密度な M_{23}C_6 の転位上析出は M_{23}C_6 による粒界析出強化量が高いことと直接的に関連しているものと結論される。

5. 結 論

本研究では、高温クリープにおいて粒界近傍で高密度な M_{23}C_6 の転位上析出が生じた 0.036 wt% の炭素を含む Ni-30Cr 合金と、 M_{23}C_6 の転位上析出を避けるために、これに 900°C で 1000 h の時効処理を施した時効材のクリープ特性を比較して、固溶化材で M_{23}C_6 の転位上析出が生じた理由及びそのクリープ抵抗に及ぼす効果について検討し、以下の結論を得た。

1) 時効材に比べ、固溶化材のクリープ破断時間はいずれの応力でも長い。固溶化材の最小クリープ速度は高応力側では時効材に比べ 2 桁以上小さい値を示すが、低応力側では逆に時効材に比べ大きい。

2) 高応力側で破断した固溶化材では粒界の大半が炭化物で覆われ、粒界に沿って高密度な M_{23}C_6 の転位上析出が認められたのに対し、時効材では M_{23}C_6 による粒界被覆率が固溶化材に比べ低く、また M_{23}C_6 の転位上析出はほとんど認められない。

3) 以上の結果より、高応力側で固溶化材のクリープ抵抗が時効材に比べ著しく大きいのは、 M_{23}C_6 による粒界析出強化と、これに誘発された M_{23}C_6 の転位上析出によるものと結論される。

4) 低応力側で破断した固溶化材及び時効材のいずれも M_{23}C_6 の析出密度は低く、 M_{23}C_6 の転位上析出はほとんど認められない。また、時効材の粒界被覆率は固溶

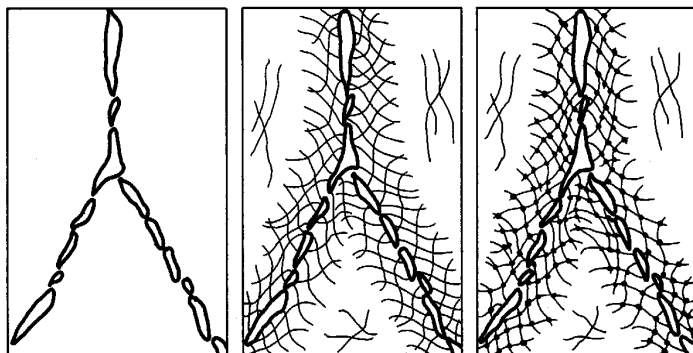


Fig. 8. Schematic representations of microstructural change until high density carbides precipitation on dislocations along grain boundaries during high temperature creep.

化材に比べ高い。

5) 1)及び4)の結果より、低応力側で固溶化材のクリープ抵抗が時効材に比べ低下したのは、固溶化材では粒界近傍における高密度な $M_{23}C_6$ の転位上析出による強化が期待できないこと、及び固溶化材の粒界被覆率が時効材に比べ相対的に低下したことによるものと推論される。

6) 高温クリープ中に生じた粒界近傍における高密度な $M_{23}C_6$ の転位上析出は、 $M_{23}C_6$ による粒界析出強化量が増加し、粒界に沿って非常に高い転位密度を有する領域が形成したとと直接的に関連するものと結論される。

文 献

- 1) 新谷紀雄, 横井 信, 京野純郎, 村田正治, 田中秀雄: 学振 123 委研究報告, **22** (1981), p. 189
- 2) 新谷紀雄, 田中秀雄, 貝瀬正治, 村田正治, 横井 信: 学振 123 委研究報告, **23** (1982), p. 263
- 3) 森岡信彦, 松尾 孝, 田中良平: 学振 123 委研究報告, **25** (1984), p. 15
- 4) 中澤崇徳, 安保秀雄, 谷野 満, 小松 肇: 学振 123 委研究報告, **28** (1987), p. 65
- 5) 中澤崇徳, 安保秀雄, 谷野 満, 小松 肇: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 825
- 6) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉, 山本浩太郎: 学振 123 委研究報告, **22** (1981), p. 367
- 7) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉, 近藤亘生, 林富美男: 学振 123 委研究報告, **22** (1981), p. 215
- 8) 西野知良, 賀川直彦: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 107
- 9) 竹山雅夫: 東京工業大学博士論文 (1986), p. 20
- 10) T. MATSUO, M. TAKEYAMA, M. KIKUCHI and R. TANAKA: TMS-AIME Technical Paper (1986), F-86-10
- 11) T. MATSUO, M. UEKI, M. TAKEYAMA and R. TANAKA: J. Mater. Sci., **22** (1987), p. 262
- 12) 張 俊善, 竹山雅夫, 松尾 孝, 菊池 實, 田中良平: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 183
- 13) 近藤義宏, 稲積 透, 竹山雅夫, 松尾 孝, 田中良平: 鉄と鋼, **67** (1981), S 423
- 14) 近藤義宏, 松尾 孝, 田中良平: 日本金属学会会報, **22** (1983), p. 24
- 15) A. M. ELBATAHGY, 松尾 孝, 菊池 實: 学振 123 委研究報告, **30** (1989), p. 41
- 16) 石井龍一, 寺田芳弘, 松尾 孝, 菊池 實: 学振 123 委研究報告, **30** (1989), p. 159