

技術論文



Technical Paper

高硬度高耐食 Ni 基合金 DSA[®]760 のセル状析出におよぼす Cr 量の影響

小柳禎彦*¹, 高林宏之*¹, 安田弘行*²

Influence of Cr Content on Cellular Precipitation in Ni-Based Alloy “DSA[®]760” with High Hardness and High Corrosion Resistance

Yoshihiko KOYANAGI, Hiroyuki TAKABAYASHI and Hiroyuki YASUDA

Synopsis

Ni-Cr binary alloys containing a high amount of Cr precipitate a γ/α Cr lamellar structure by cellular precipitation (CP) reaction from the grain boundary. The mechanism of CP reaction is caused by supersaturated Cr content in the γ phase. Supersaturated Cr content influences driving force for CP reaction and lamellar spacing. Moreover, the Ni-based alloys with high Cr containing added Al significantly increase the hardness and strength due to their very narrow lamellar structure. Al addition brings on Ni consumption in the matrix by precipitation of γ' . Therefore, Cr content dramatically supersaturates in the matrix. The wrought Ni-Cr-Al alloy reaches extremely high tensile strength, which is over 2 GPa, after aging treatment. Even though the newly developed DSA[®]760(Ni-38Cr-3.8Al, mass%) has a simple chemical composition, the microstructure is complex because it consists of a γ/α Cr lamellar structure with the γ' . So, this study investigated the influence of Cr content on CP reaction behavior. In order to investigate the influence of Cr content, Ni-34, 36 and 38Cr-3.8Al alloys were prepared. Forged bars were subjected to solution treatment in a single γ region. Subsequently, the alloys were subjected to aging treatment from 848 K to 1073 K for various times. CP reaction was suppressed with a decrease of Cr content due to lower supersaturation of Cr in the matrix and coarse lamellae spacing. The thermal stability of the lamellar structure is not significantly influenced by Cr content. However, the lamellar structure dramatically collapses exposure at 1073 K.

1. 緒言

これまで Ni-Cr などの二元系合金において不連続析出によるセル状組織の調査が行われており^{1)~4)}, Ni-Cr に Al を加えた Ni-40Cr-4Al (以降, mass%) 合金は 700 HV を超える硬さが得られると報告されている^{5)~8)}. Ni-Cr 二元系合金において, セル中のラメラ層間隔は硬さに影響し⁹⁾, ラメラ層間隔はマトリックスの過飽和 Cr 量が影響することが知られている¹⁰⁾. さらに, Kawase らは, Al 添加は Ni₃Al (γ' 相) の析出によりマトリックス中の

Ni が消費され, 相対的に Cr 濃度が上昇するため, セル成長が加速すると報告している¹⁰⁾. また, 植田らは平衡熱力学的計算ソフトを用いて γ' 相析出によるマトリックス中の Cr 濃度変化を検討しており, γ' 相の析出によりマトリックス中の Cr 濃度が急激に上昇することを報告している¹¹⁾. 以上より, Ni-40Cr-4Al 合金の高い硬さは, γ' 相析出により γ 相中に過飽和に固溶した Cr に起因すると考えられている. しかし, これらの Ni-Cr 系合金は熱間加工性が乏しいため主に铸造合金として用いられてきた. 最近, 熱間加工性の改善を狙い Cr と Al 量

2018年10月17日 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻, 工博

(Dr., Eng., Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University)

の調整を行った DSA[®]760 (Ni-38Cr-3.8Al) が開発され、組織におよぼす熱処理の影響¹²⁾ やセル状析出と成長挙動などが調査されている^{11)~13)}。さらに、本合金は時効処理により強度が大きく変化することが報告されており¹⁴⁾、室温では最大で 2 GPa を超える引張強度を示す。さらに、本合金は Cr を多量に含むため耐高温腐食特性にも優れ¹⁵⁾、船舶用のエンジンバルブなど高温腐食が問題となる部材でも適用されている。

これまで、植田らを中心に本合金のセル状析出挙動におよぼす Al 量や第 4 元素 (Mo¹³⁾, W¹³⁾, Fe¹³⁾ など) の影響は調査されているが¹¹⁾、本合金の主要元素であり、耐食性や機械的特性に大きく影響すると考えられる Cr 量の影響を系統的に調査した報告はない。そこで、本報では本合金のセル状析出におよぼす Cr 量の影響を調査した。

2. 実験方法

2. 1 供試材および試験方法

供試材は、高硬度および高耐食性を有する Ni 基超合金 DSA[®]760 をベースとした。Table 1 に本合金の成分組成を示す。本合金は Ni を主成分とし、38 mass% (以降、% と記載) の Cr と 3.8 % の Al を添加したシンプルな成分組成であり、熱間加工性改善のため少量の B を添加している。Fig. 1 に統合型熱力学計算システム Thermo-Calc ver. S (Ni database ver. 6) による Ni-xCr-3.8Al 合金の計算状態図を示す。Ni 基合金において、Cr 量が 40 % を超えると α Cr 相とオーステナイト (γ) 相が共晶を形成するため、熱間での延性に乏しく加工が困難となる。計算状態図から本合金は Cr 量を 38 % に調整し、高温では γ 単相の温度域を確保することで、熱間加工性を改善している。本合金へのさらなる Cr 量の増加は熱間加工性を低下させる懸念があるため、今回はベースに対して Al 量は 3.8 % と変化させず、Cr 量のみを 34 % および 36 % と低下させ、Cr 量の影響を調査した。以降、34 %, 36 % および 38 % の Cr 量を有する供試材を、34Cr 合金、36Cr 合金および 38Cr 合金とする。

本合金を真空誘導炉にて 50 kg のインゴットを溶製し、均質化処理を実施後 ϕ 20 mm まで熱間鍛造を実施した。熱間鍛造は結晶粒の粗大化を抑制するため、それぞれ一部 α Cr 相が残存する温度域で実施し、熱間鍛造した丸棒に固溶化処理と時効処理を実施した。

本合金は固溶化処理後に時効処理を実施することで α Cr 相と γ/γ' 相のラメラ組織が形成される^{11)~13)}。 γ 単相の状態に熱処理で Ni₃Al (γ' 相) を析出させると γ 相中の Ni が消費され、相対的に γ 相中の Cr 量は急激に過飽和状態となる。 γ 相中の過飽和状態の Cr は、粒界反応により α Cr 相として析出し、 γ/γ' 相とラメラ組織を

形成しながら成長する。この時、ラメラ組織の成長速度や層間隔は γ 相中の過飽和 Cr 量が大きく影響し、 γ' 相の析出挙動がラメラ組織形態に大きく影響する。Fig. 2 に Thermo-Calc で計算した、各合金の γ 相、 γ' 相および α Cr 相の各温度におけるモル相率を示す。主相である γ 相量は Cr 量が低いほど多く、相対的に α Cr 相量は低下する。また、Cr 量が低いほど α Cr 相の固溶温度は低く、固溶温度以下においてもモル相率は少ない。一方、 γ' 相の固溶温度はいずれの Cr 量でも約 1153 K と同程度である。各合金の Al 量はいずれも 3.8 % と変化させておらず、 γ' 相の析出挙動については Al 量が支配的因子であるためと考えられる。 γ' 相は温度が低いほど多く析出するため、低温ほど γ' 相の析出による Ni の消費量が大きく、より大きな Cr の過飽和状態となると考えられる。

これまでに、室温での強度 - 延性バランスを考慮した場合、固溶化処理で塊状 α Cr 相を一部残存させ、時効処理前の γ 粒径 (初期 γ 粒径) を微細化させることで延性が向上することが知られている¹⁴⁾。しかし、塊状 α Cr 相を一部残存させると母相中の Cr 量が変化し、セル状析出におよぼす Cr 量の調査に影響する可能性があるため、本研究では α Cr 相が完全固溶して γ 単相組織となり、さらに γ 相粒径が同程度となる条件にてそれぞれ固溶化処理を実施した。具体的には 34Cr 合金、36Cr 合金および 38Cr 合金で、それぞれ 1353 K、1403 K および 1453 K で 1 時間保持後に水冷とした。

Table 1. Chemical composition of Ni-xCr-3.8Al alloys in mass%.

Alloy	Ni	Cr	Al	C	B
34Cr alloy	Bal.	33.9	3.78	0.01	0.003
36Cr alloy	Bal.	35.9	3.78	0.01	0.003
38Cr alloy	Bal.	38.0	3.82	0.01	0.003

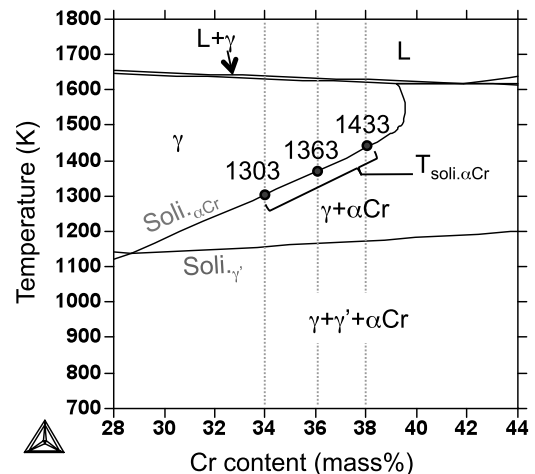


Fig. 1. Calculated phase diagram of Ni-xCr-3.8Al by Thermo-Calc software.

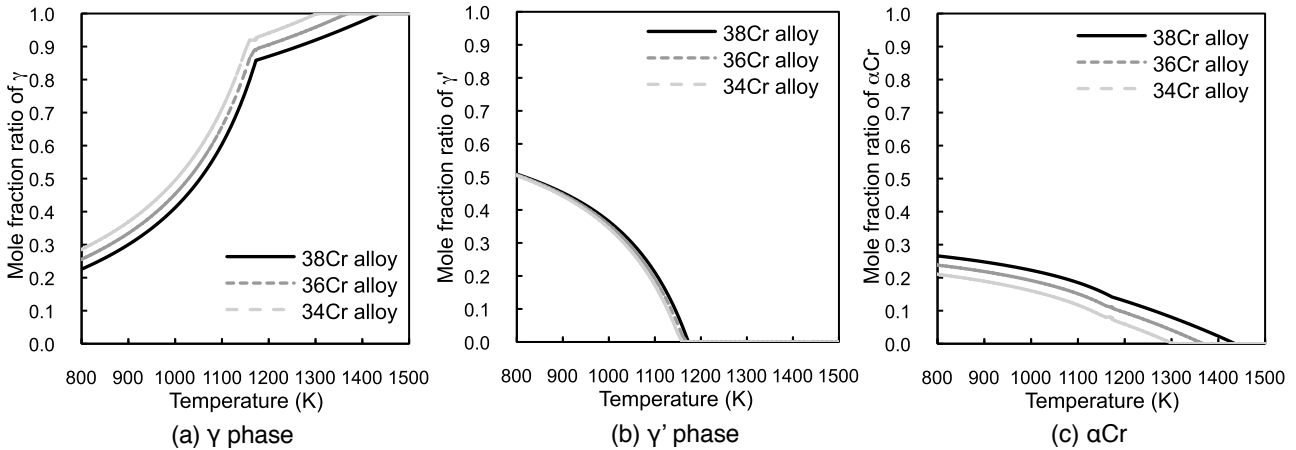


Fig. 2. Calculated mole fraction ratio of each phase in Ni-34, 36 and 38Cr-3.8Al by Thermo-Calc software.

その後、848 K から 1073 K までの温度で最大 24 時間保持後に空冷の時効処理を実施し、セル状析出挙動を調査した。また、ラメラ組織の高温での安定性を調査するため、973 K で時効処理後に 873 K、973 K および 1073 K で最大 1000 時間保持後の硬さおよびラメラ組織形態を調査した。各組織の評価には、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

なっている。固溶化処理後に時効処理を実施すると γ 相の粒界からセル状析出が開始し、時効処理の経過とともに成長する。ここで、セル状組織の成長速度は Cr 量が低いほど遅く、34Cr 合金では 8 時間後でも全面ラメラ組織が形成されていない。これまでに、本合金のセル状析出は γ 相中の過飽和 Cr 量に影響すると報告されており、Fig. 2 より各合金は Al 量が同等であるため γ' 相の析出量は同等と考え、セル状析出速度の差は Cr 量に起因すると思われる。これまで、本合金のセル状組織の成長メカニズムは、植田らの平衡熱力学的計算ソフト (Thermo-Calc software) を用いたセル状組織の析出挙動の解析により、Ni-Cr 二元系合金をはじめとする多くの二元系合金と同様にセル境界に沿っての拡散律速であると報告されている¹¹⁾。そこで、Cr 量を変化させた各合金においても Aaronson and Liu が提唱しているセル

3. 結果および考察

3. 1 セル状組織の成長挙動

Fig. 3 に固溶化処理後および代表として 973 K で種々時間保持の時効処理後のマイクロ組織を示す。いずれの供試材も固溶化処理後は粒径 250 μm 程度の γ 単相組織と

	Solution treated	Aging treatment condition at 973 K for various times			
	1 hr	1 hr	4 hrs	8 hrs	16 hrs
34Cr alloy	$T_{ST} : 1353 \text{ K}$ 	Before CP CP reaction (=Lamellar structure)			
36Cr alloy	$T_{ST} : 1403 \text{ K}$ 				
38Cr alloy	$T_{ST} : 1453 \text{ K}$ 				

Fig. 3. Microstructure of 34Cr, 36Cr and 38Cr alloys after aging treatment at 973 K for various times.

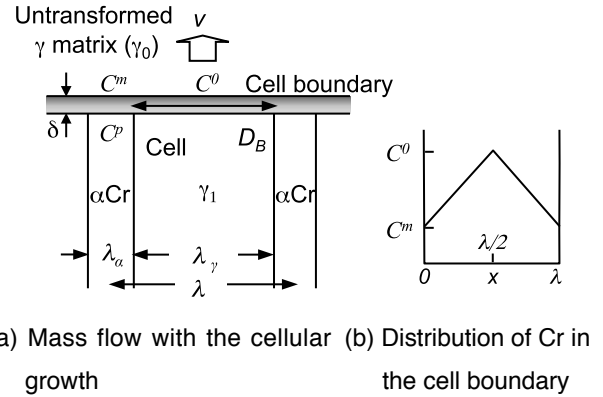
境界拡散モデル¹⁶⁾が適用できると考え、セル状組織の析出速度におよぼす Cr 量の影響を評価した。Fig. 4 にセル境界における溶質原子の流れを模式的に示す。ここで、Aaronson and Liu はラメラ層間の濃度分布を直線近似することで、セル状組織の成長速度として (1) 式を示している。

$$v = \frac{4\delta D_B (C^P - C^m)}{\lambda^2 (C^P - C^0)} \quad (1)$$

(1) 式中で、 v はセル状析出の成長速度、 C^0 は母相中の Cr 濃度、 C^m は α Cr 相前面の境界内の Cr 濃度、 C^P は α Cr 相の Cr 濃度、 δ はセル境界の厚さ、 D_B はセル境界内の拡散係数、 λ はラメラ層の厚さである。各状態の Cr 濃度の算出方法およびセル境界厚さなどの各種パラメーターは植田らの報告と同様^{11), 13)}とし、ラメラ組織の層間隔やセル状析出の成長速度は実験より得られた結果を用いた。

ラメラ層間隔は SEM にてラメラセル内を観察し、約 40 箇所測定した平均値 λ_0 を求め、さらに (2) 式のランダム性を考慮した補正¹⁷⁾を行い、平均ラメラ層間隔 λ を求めた。

$$\lambda = 0.5 \lambda_0 \quad (2)$$



(a) Mass flow with the cellular growth (b) Distribution of Cr in the cell boundary

- v : Cell growth rate
- δ : Thickness of the migration cell boundary
- D_B : Cell boundary diffusivity
- λ : Interlamellar spacing in lamellae
- C^0 : Cr in matrix before cellular precipitation
- C^m : Cr at lamellar boundary (nearly solute limit of Cr in Ni)
- C^P : Cr in α Cr

Fig. 4. Schematic drawing of advancing cellular precipitation, (a) mass flow with the cellular growth, (b) distribution of Cr in the cell boundary.

3 μ m	Aging treatment temperature at various temperatures for 16 hrs		
	873 K	973 K	1073 K
34Cr alloy			
36Cr alloy			
38Cr alloy			

Fig. 5. Microstructures of 34Cr, 36Cr and 38Cr alloys by SEM after aging treatment at 873, 973 and 1073 K for 16 hrs.

Fig. 5 に供試材の 873 K, 973 K および 1073 K で 16 時間保持後に空冷の時効処理材のラメラ組織を示す。ラメラ層間隔は時効処理温度の上昇とともに増大し、また同じ時効処理温度では Cr 量が低いほど大きい。いずれの時効温度でも全面ラメラ組織が得られているが、1073 K 時効材ではわずかに塊状の α Cr 相が認められる。Fig. 6 に各合金のラメラ層間隔におよぼす時効処理温度の影響を示す。38Cr 合金のラメラ層間隔は 873 K, 973 K および 1073 K 時効材で、それぞれ 29 nm, 37 nm および 52 nm であり、36Cr 合金は 40 nm, 49 nm および 77 nm, 34Cr 合金は 56 nm, 71 nm および 94 nm と、時効温度の上昇とともに増大する。さらに Cr 量が低下すると顕著に増大し、特に高温で差が大きい。一般に、ラメラ組織

の層間隔は母相と析出物の界面エネルギーや過冷度、固溶元素の過飽和度の影響を受けると考えられている¹⁸⁾。本合金系では、各合金のラメラ層間隔の違いは、Cr 量の変化に伴う固溶元素の過飽和度の影響を受けていると考えられるため、Fig. 7 に Thermo-Calc software で計算した、 γ' 析出後の母相中の Cr 組成 (C^0)、ラメラ組織中の γ 相の平衡 Cr 組成 (C^m) および α Cr 相中の平衡 Cr 組成 (C^p) を示す。いずれの Cr 量においても C^m および C^p に差異はないものの、 C^0 は Cr 量の低下とともに低下する。ここで、Fig. 8 に固溶 Cr 組成の過飽和比 x を (3) 式のように定義したときの、過飽和比におよぼす Cr 量の影響を示す。

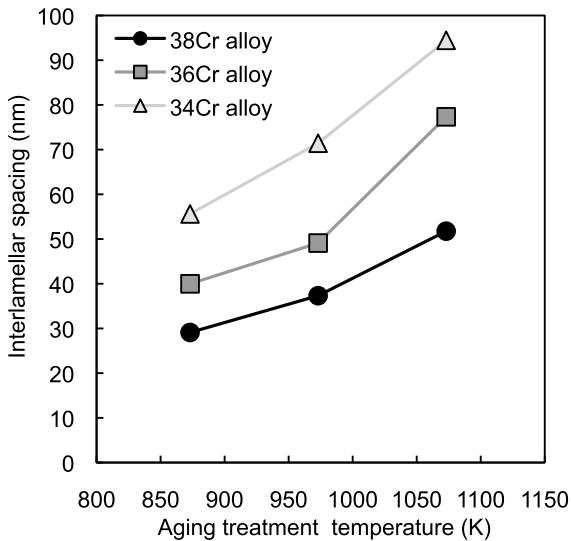


Fig. 6. Interlamellar spacing of 34Cr, 36Cr and 38Cr alloys after aging treatment at 873, 973 and 1073 K for 16 hrs.

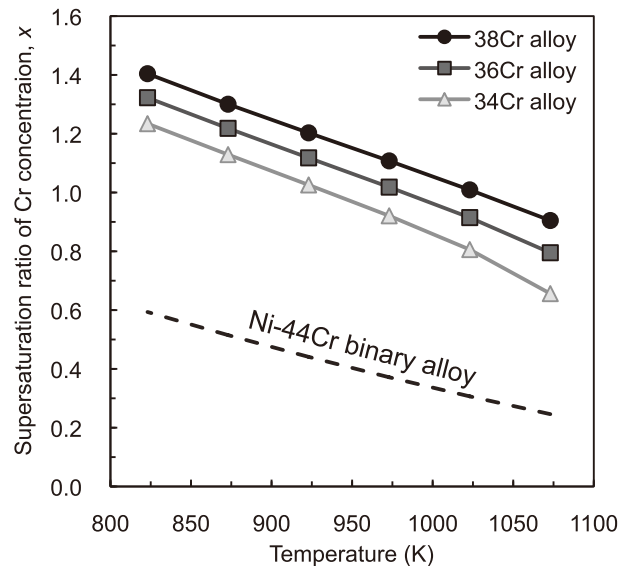


Fig. 8. Supersaturation ratio of 34Cr, 36Cr, 38Cr alloys and Ni-44Cr binary alloy by Thermo-Calc software.

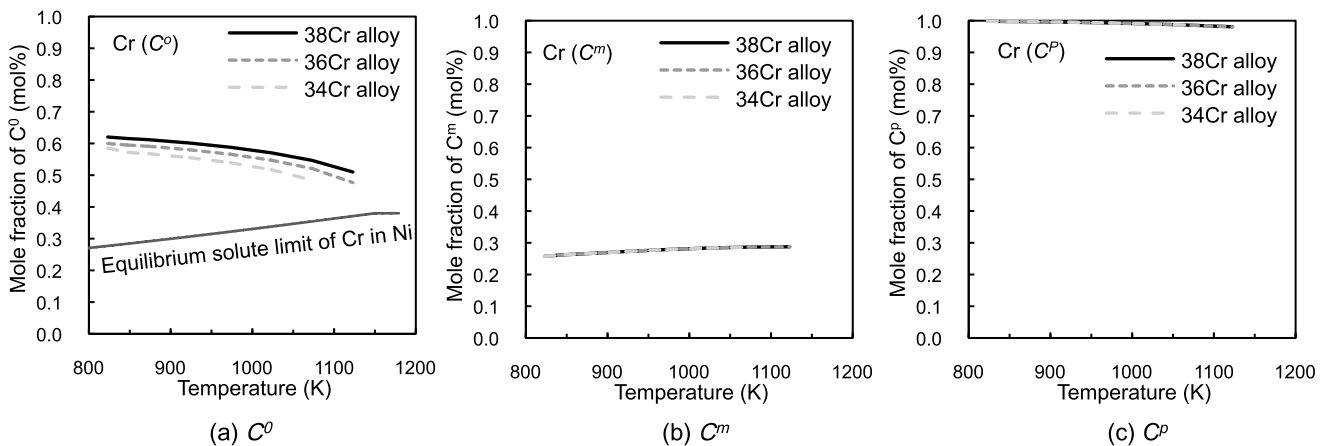


Fig. 7. Calculated mole fraction by Thermo-Calc software of (a) Cr in saturated γ after precipitation of equilibrium γ' , (b) Cr in equilibrium γ and (c) Cr in equilibrium α Cr in 34Cr, 36Cr and 38Cr alloys.

$$x = \frac{C^o - C^m}{C^m} \quad (3)$$

過飽和比は時効処理温度が高いほど小さく、いずれの温度でも Cr 量が低いほど小さい。また、ラメラ層間隔を測定した 873 K および 1073 K で比較すると、いずれの合金でも過飽和比は 873 K の場合が 1.5 倍程度大きい。しかし、Ni-44Cr 二元系合金と比較すると 34Cr 合金でも 2 倍以上の過飽和比となり、 γ' 相の析出による過飽和状態の形成効果が大きいことがわかる。Fig. 9 にラメラ層間隔と過飽和比の関係を示すが、各合金内ではラメラ層間隔は過飽和比と良い相関が得られ、界面エネルギーや過冷度などの影響因子はあるものの各合金におけるラメラ層間隔は Cr の過飽和度に強く影響されると考えられる。

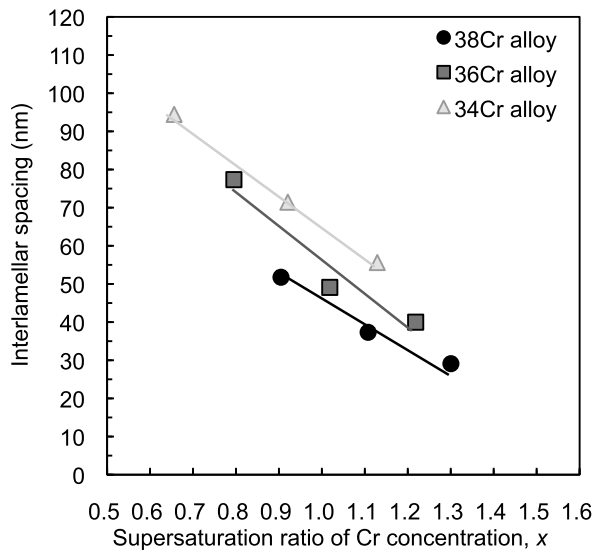


Fig. 9. Relationship between supersaturation ratio of Cr concentration and interlamellar spacing of 34Cr, 36Cr, 38Cr alloys .

次に、セル状組織の成長速度を各種時効処理後の試料から算出するため、Fig. 10 に示すように初期 γ 相粒界から垂直方向にセル状析出の最先端を測定した距離 (w) をセル境界移動距離とし、任意の約 30 箇所を測定した。Fig. 11 に 34Cr 合金、36Cr 合金および 38Cr 合金のセル境界移動距離を時効処理時間で除したセル成長速度を示す。いずれもセル成長速度は時効処理温度が高いほど早く、973 K 以上では 848 K と比較して 2 桁程度大きい値となっている。また、セル成長速度は Cr 量が低いほど遅滞しており、高温ほどその差は大きく、1073 K では 34Cr 合金および 36Cr 合金の成長速度は 38Cr 合金と比較して、それぞれ 1/20 および 1/6 程度に遅滞する。しかしながら、依然としてセル状析出速度は Ni-Cr 二元系合金より早く、 γ' 相析出によるセル状析出の促進効果は認められる。

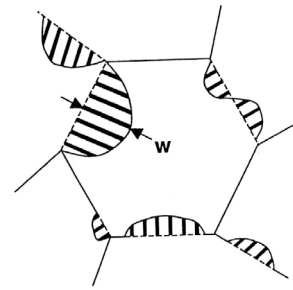


Fig. 10. Schematic drawing of cellular precipitation and the measurement procedure of the migration distance.

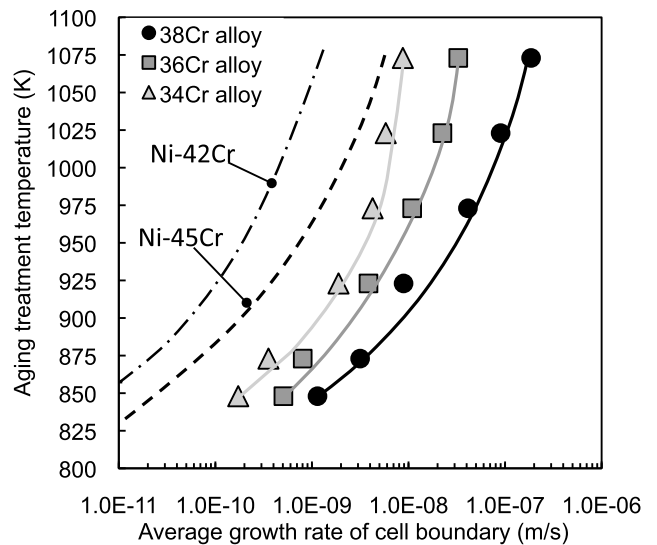


Fig. 11. Average growth rate of cell boundary of 34Cr, 36Cr, 38Cr alloys and Ni-42, 45Cr binary alloys in various aging treatment temperature

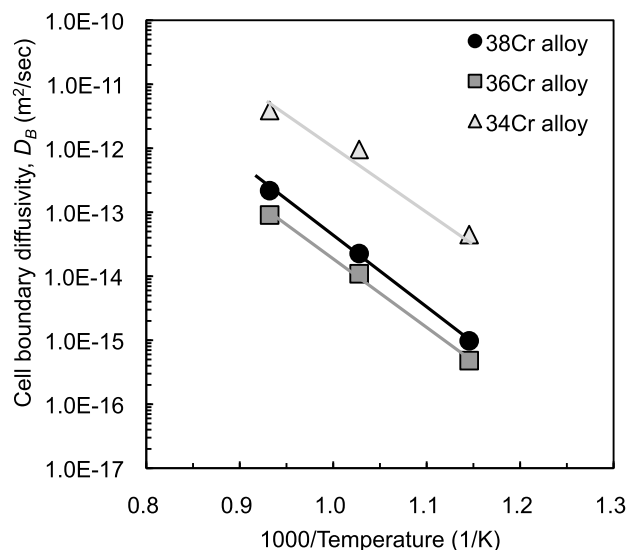


Fig. 12. Arrhenius plots of cell boundary diffusivity in 34Cr, 36Cr and 38Cr alloys.

セル状析出の成長メカニズム解明のため、Fig. 6 から得られたラメラ組織の層間隔、Fig. 12 から得られたセル成長速度および Thermo-Calc software で算出された C^0 、 C^m および C^p を (1) 式に代入し、セル境界の拡散係数 D_B を算出した。ここで、 δ は Ni の格子定数である 3.6×10^{-10} m を適用した。Fig. 12 に 34Cr 合金、36Cr 合金 および 38Cr 合金における D_B の温度依存性を示す。さらに、得られた D_B を (4) 式に示すアレニウスの式で整理し、拡散係数の活性化エネルギーを求めた結果を Table 2 に示す。

$$D_B = D_{B0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

ここで、 ΔH は活性化エネルギー、 R は気体定数である。38Cr 合金の活性化エネルギーは、Gust らがセル境界拡散律速であることを示した Ni-Cr 二元系合金²⁾ や植田らが 38Cr 合金相当材で報告した値¹¹⁾ とほぼ一致する。しかし、Cr 量の低下とともに活性化エネルギーは低下し、Gust らの結果においても、Ni-Cr 二元系合金では Cr 量が低いほど活性化エネルギーは低く、Cr 量の低下は活性化エネルギーを小さくする効果があると考えられる。しかし、34Cr 合金のセル状析出の成長速度は 38Cr 合金と比較して非常に遅い。供試材のセル状析出が (1) 式で表わされると考えると、セル状析出の成長速度はセル境界の拡散係数だけでなく、Cr の過飽和度とラメラ組織の層間隔の影響を受けるため、高 Cr 合金のセル状組織の成長速度が速いと考えられる。

Table 2. Activation energy by Arrhenius equation of cell boundary diffusivity for 34Cr, 36Cr, 38Cr alloys and Ni-Cr alloys.

Alloy	DH(kJ/mol)	Ref.
Ni-34Cr-3.8Al	175	this study
Ni-36Cr-3.8Al	205	this study
Ni-38Cr-3.8Al	211	this study
Ni-38Cr-3.8Al	225	Ueta et al. ¹¹⁾
Ni-39Cr	219	Gust et al. ²⁾
Ni-42Cr	227	Gust et al. ²⁾
Ni-45Cr	245	Gust et al. ²⁾

3. 2 ラメラ組織の高温安定性

本合金の硬さは、Ni-Cr 合金系と同様にラメラ層間隔と Hall-Petch の法則に従うことが報告⁹⁾ されており、Fig. 5 および Fig. 6 に示したようにラメラ層間隔は Cr 量

の影響を受けるため、硬さも Cr 量により変化すると考えられる。Fig. 13 に各合金の硬さにおよぼすラメラ層間隔の影響を示す。これまでの報告通り、硬さとラメラ層間隔は Hall-Petch の法則に従い、さらに Cr 量によらずラメラ層間隔で整理される。なお、最もセル状析出の遅い 34Cr 合金でも従来の Ni 基合金より高い 500 HV 以上の硬さが得られることが可能である。本合金は一般的に強化相として活用される γ' 相が γ 相中に析出しているため、 γ' 相による強化への寄与も考えられるが、ラメラ層間隔の影響と分離することは困難であり、今後の研究課題である。

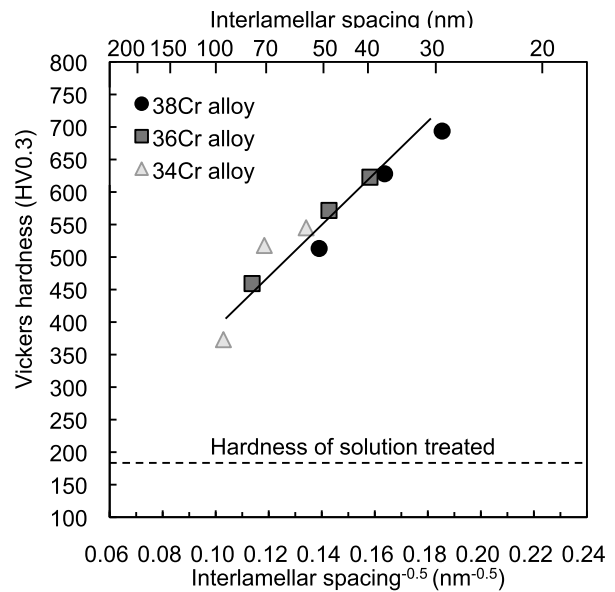


Fig. 13. Relationship between interlamellar spacing and hardness of 34Cr, 36Cr and 38Cr alloys.

ここで、本合金は耐熱材料として高温で使用されるため、高温でのラメラ組織の安定性は非常に重要である。Fig. 14 に各合金の 973 K で時効処理後に 873 K、973 K および 1073 K で最大 1000 時間保持後の硬さを示す。初期硬さは Cr 量に応じて異なるものの、いずれの合金でも 873 K 保持では硬さはほとんど変化しない。また、973 K 保持では Cr 量の高い合金ほど 100 時間での硬さの低下が大きい、その後は緩やかに低下する。しかし、1073 K 保持ではいずれの合金でも急速に硬さは低下し、時間の経過とともに硬さは低下する。さらに、1000 時間保持後の硬さは Cr 量に寄らず同程度となっており、初期硬さの差異は消失している。Fig. 13 に示したように、本合金の硬さはラメラ層間隔が影響するため、高温長時間保持後のラメラ組織を観察した。Fig. 15 に 38Cr 合金の高温保持後におけるラメラ組織の SEM 観察結果を示す。硬さの傾向で認められたように、

873 K 保持では 1000 時間後においてもラメラ組織は安定であり、わずかに塊状 α Cr 相の析出が認められるのみである。一方、973 K 保持では、100 時間後において初期 γ 粒界に塊状 α Cr 相が認められ、1000 時間後ではさらにラメラ層間隔の増大や一部ラメラ組織の崩壊が認められる。1073 K 保持では、200 時間後において塊状 α Cr およびラメラ組織の崩壊が顕著であり、ラメラ組織を呈していない。以上より、高温保持によりラメラ組織形態が変化していることが確認されたため、各合金のラメラ層間隔を調査した。なお、1073 K 保持後において、ラメラ組織がほとんど崩壊した状態については、隣接する α Cr 相の間隔を層間隔として評価した。Fig. 16 に各合金の高温保持後のラメラ層間隔を示す。硬さ同様、初期のラメラ層間隔は Cr 量が高いほど微細であり、873 K ではほとんどラメラ層間隔は増大しない。973 K では硬さと同様に緩やかにラメラ層間隔は増大する。また、1073 K 保持では 100 時間保持後において急激にラメラ層間隔が増大し、1000 時間ではいずれの合金においても同程度 (200 ~ 220 nm) となる。高温保持による硬さの低下はラメラ層間隔の粗大化挙動とよく一致しており、本合金の硬さ変化はラメラ組織の高温安定性と強く関連している。また、硬さおよびラメラ層間隔から判断される

ラメラ組織の高温安定性は、Cr 量に関わらず同様の挙動を示している。温度や時間は異なるものの、本合金におけるラメラ組織の崩壊および球状・凝集化挙動は、層状組織としてよく知られているパーライト組織と似ており、本合金においても高温保持によって一部のラメラ組織が固溶あるいは粗大化により崩壊し、球状化が進行すると考えられる。高 Cr 合金ほど初期のラメラ組織崩壊が速いのは、高 Cr 合金ほど α Cr 相が多いため γ 相との異相界面が多く、早期に界面エネルギーを低下させるためと考えられる。しかし、ラメラ組織が崩壊し球状化が進行すると界面エネルギーは安定化するため、長時間処理後では Cr 量に関わらず同様のラメラ層間隔になると考えられる。また、パーライト中のセメンタイトに固溶する Mo や Mn, Cr などを添加することで、球状化速度が遅くなることが報告されており¹⁹⁾、ラメラ組織の安定性にはラメラ組織の構成相の組成が影響すると考えられる。しかし、供試材は Cr 量の差に起因した α Cr 相量やラメラ層間隔が異なるのみで、根本的な構成相の組成は変わらないため、ラメラ組織の崩壊速度に差はあっても、いずれの Cr 量でも温度に対するラメラ組織の高温安定性は変わらないと考えられる。

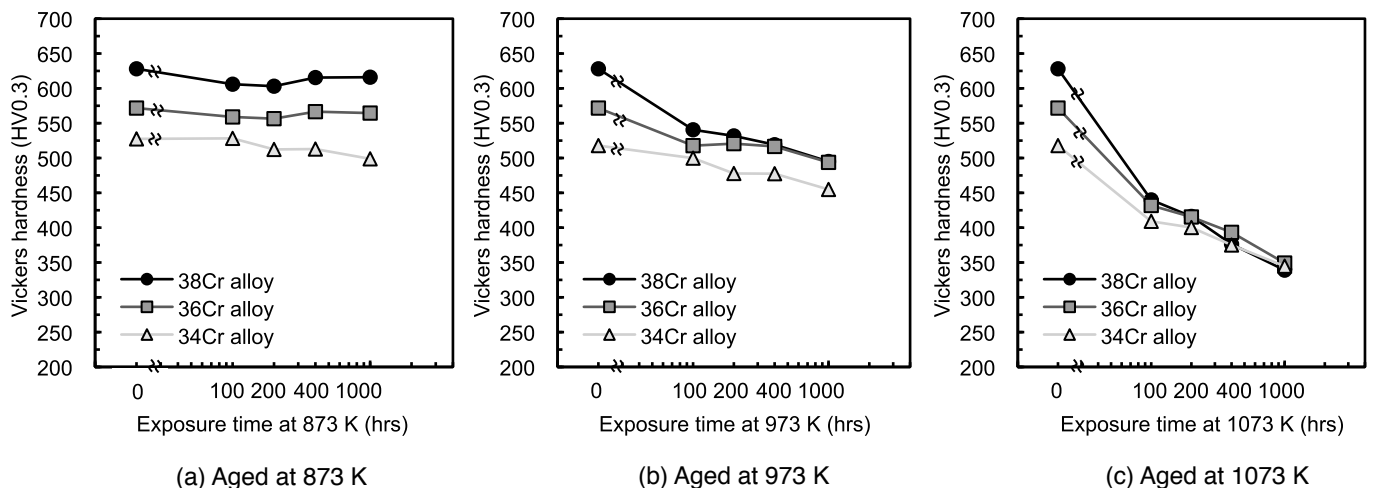


Fig. 14. Hardness of 34Cr, 36Cr and 38Cr alloys after long term exposure at 873, 973 and 1073 K.

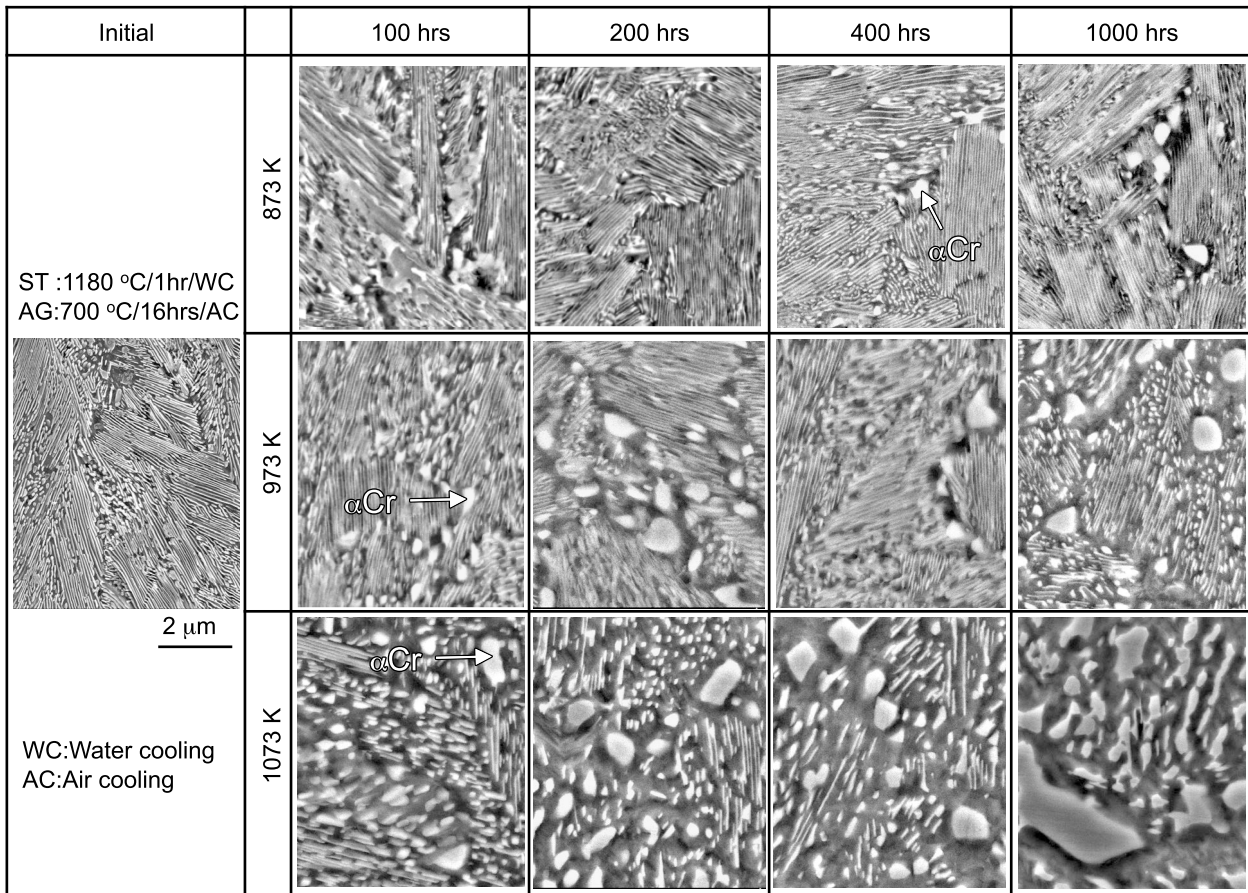


Fig. 15. Lamellar structures by SEM image of lamellar structures after long-term exposure at 873, 973 and 1073 K for 100, 200, 400 and 1000 hrs.

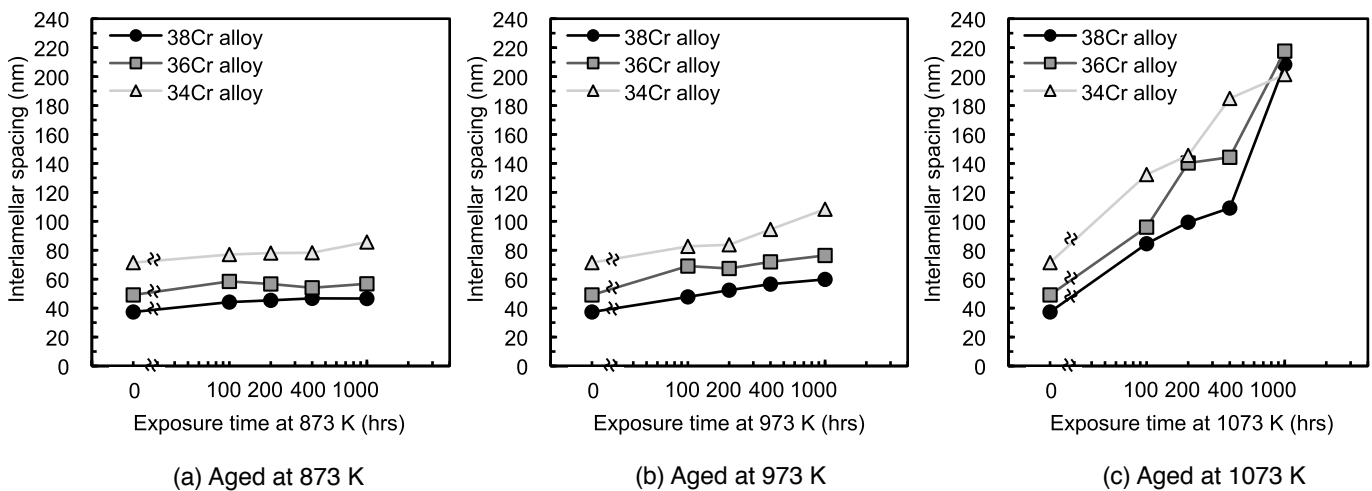


Fig. 16. Interlamellar spacing of 34Cr, 36Cr and 38Cr alloys after long term exposure at 873 K, 973 K and 1073 K.

4. 結 言

粒界反応による不連続析出でラメラ組織を形成する高硬度高耐食 Ni 基合金 DSA[®]760 について、セル状析出におよぼす Cr 量の影響を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) Cr量はラメラ層間隔に影響し、Cr量が高いほどラメラ層間隔は小さい。これは、Cr量が高いほど γ' 相析出後の母相中の Crの過飽和度が大きくなるためであり、本合金系ではラメラ層間隔は Crの過飽和度に強く影響される。
- (2) セル状析出の成長速度に影響し、Cr量の低下とともに遅滞する。遅滞効果は 973 K以上の高温でより大きく、34Cr合金および 36Cr合金ではベースである 38Cr合金と比較し最大 1/20および 1/6程度に遅滞する。
- (3) セル状析出におよぼす活性化エネルギーは Cr量が低いほど小さいが、成長速度は Cr量が高いほど速い。これは、Crの過飽和度および微細なラメラ層間隔が影響していると考えられる。
- (4) 本合金系のラメラ組織は 973 Kを超えると不安定になり、ラメラ層間隔の増大や α Cr相が球状化し、ラメラ組織は崩壊する。しかし、いずれのCr量でもラメラ組織が崩壊する温度は同程度である。これは Cr量の差異は構成相組成に影響しないため、いずれのCr量においても α Crと母相の界面エネルギーは本質的に同等と考えられ、崩壊速度に差はあるものの、崩壊温度は同程度だったと考えられる。

(文 献)

- 1) R. Kossowsky: Metall. Trans., 1(1970), 1623.
- 2) W. Gust, T. Ngun-Tat and B. Prodel: Mater. Sci. Eng., 39(1979), 15.
- 3) I. Manna, S. K. Padi and W. Gust: International Materials Reviews, 46(2001), 53.
- 4) D. B. Williams and E. P. Butler: International Metals Reviews, 3(1981), 153.
- 5) S. Komatsu, M. Nakahashi, I. Watanabe and K. Shimotori: J. Japan Inst. Metals, 40(1976), 1208.
- 6) 磯部晋, 宗光彦: 電気製鋼, 47(1976), 2, 88.
- 7) 石川英次郎, 水野博司, 山崎光雄, 猪狩卓: 電気製鋼, 47(1976), 4, 253.
- 8) 霜鳥一三, 河合光雄, 野老博和: 日本金属学会誌, 36(1972), 7, 685.
- 9) M. Takeyama, H. Hashimoto, A. Suzuki, T. Matsuo and T. Matsumoto: Advanced Materials and Processes For Gas Turbines, (2002).
- 10) M. Kawase, H. Emoto, M. Kikuchi: Phase Transformation 87, (1987), 254.
- 11) 植田茂紀, 清水哲也, H. K. D. H. Bhadeshia: 電気製鋼, 77(2006), 2, 133.
- 12) 高畑紀孝, 植田茂紀, 清水哲也: 電気製鋼, 75(2004), 2, 97.
- 13) 植田茂紀, 清水哲也, 梶原正憲: 電気製鋼, 79(2008), 3, 177.
- 14) 植田茂紀: 電気製鋼, 83(2012), 1, 69.
- 15) 小柳禎彦, 永治仁, 高林宏之, 大崎元嗣: 電気製鋼, 87(2016), 2, 65.
- 16) H. I. Aaronson and Y. C. Liu: Scr. Metall., 2(1968), 1.
- 17) F. G. Caballero, C. Garcia-Andres and C. Capdevila: Mater. Character., 45(2000), 1111.
- 18) C. Zener: Trans. A. I. M. E., 167(1946), 550.
- 19) 石田清仁, 大久保誠人, 魏明鋪, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 52(1988), 4, 388.



小柳禎彦



高林宏之



安田弘行