

© 1986 ISIJ

# Ni-20Cr 合金の高温クリープ特性に及ぼす B 及び Zr の効果

論文

竹山 雅夫<sup>\*</sup>・三浦 徹<sup>\*2</sup>・松尾 孝<sup>\*3</sup>  
菊池 実<sup>\*3</sup>・田中 良平<sup>\*4</sup>

## Effects of B and Zr on High Temperature Creep Properties of a Ni-20Cr Alloy

Masao TAKEYAMA, Tohru MIURA, Takashi MATSUO,  
Makoto KIKUCHI and Ryohei TANAKA

### Synopsis :

In order to clarify the high temperature strengthening mechanisms of boron and zirconium in a Ni-Cr alloy, high-purity Ni-20Cr alloys have been studied from the view point of creep behavior and microstructure. With the boron or zirconium addition, creep resistance, rupture life and rupture elongation of Ni-20Cr alloy were improved, and it was assumed that the improvement of creep resistance is due to solid solution strengthening effect by zirconium, and the effect of boron is very little. Under high stress levels, the formation of subgrains and the dynamic recrystallization during creep were promoted by the boron or zirconium addition, and these microstructural changes seem to reduce the creep resistance. The longer rupture life and larger rupture elongation with the addition of boron or zirconium would be also attributed to the formation of subgrains and the dynamic recrystallization which retard the initiation and propagation of grain boundary cracks. Finally, it was suggested that these effects would be caused by the boron and zirconium dissolved in the  $\gamma$ -matrix rather than by the grain boundary segregation or sulfide-getting effects of these elements.

### 1. 緒 言

$\gamma'$  析出強化型 Ni 基超合金に微量の B 及び Zr を添加すると、クリープ破断特性が著しく向上することはよく知られている<sup>1)~3)</sup>。例えば、R. F. DECKER らは B 及び Zr を添加すると、これらの元素は粒界に偏析して空孔と結合し、粒界近傍で  $\gamma'$  の枯渇領域の形成を遅滞させ、クリープによる割れの発生及び伝播を抑制すると報告している<sup>4)</sup>。また、微量の Zr は粒界へ偏析することにより酸素及び硫黄を固着して、粒界脆化を抑制するという報告もある<sup>5)~8)</sup>が、B が同様の効果を持つかどうかは明らかではない。

一方、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 Ni-Cr-W 系合金にも高温強度の改善を意図して B 及び Zr のいずれかが添加されており、これらの効果を調べた報告もいくつかあ

る<sup>8)~11)</sup>。

しかし、Ni 基合金の高温強度改善に及ぼす B 及び Zr の効果についてはいまだ不明な点が多い。これは、多くの析出強化型 Ni 基合金においては炭化物あるいは  $\gamma'$  相が、また、Ni-Cr-W 系合金においては  $\alpha_2$ -W 相がそれぞれ析出するため、微量合金元素添加によるクリープ特性の向上が析出相の形態変化を通しての効果なのか、あるいは元素そのものの直接的作用によるものかを抽出評価することが困難であつたためと思われる。

クリープ特性に及ぼすこれらの微量合金元素の効果を明確に評価するためには、 $\gamma$  単相合金での検討が必要と考えられる。この観点から、最近、J. H. SCHNEIBEL ら<sup>6)</sup>は  $\gamma$  単相で、C 及び S 量を低下させた Ni-20Cr 合金のクリープ特性に及ぼす Zr の効果を調べ、Zr の添加によるクリープ抵抗の増加は Zr の固溶強化に、また、破断延性の増加は、Zr が粒界に偏析した S を固着

昭和 60 年 8 月 6 日受付 (Received Aug. 6, 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> 東京工業大学工学部 (現: 東京海上火災保険(株)) (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Now The Tokio Marine and Fire Insurance Co. Ltd.)

<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 Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology)

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

Alloy	C	Si	Mn	P	S	N	O	Cr	B	Zr	Ni	Heat treatment
Ni-20Cr	0.003	0.52	0.34	<0.001	<0.0004	0.0008	0.0056	21.03	—	—	Bal.	1200°C × 1 h → W.Q.
B1	0.003	0.47	0.29	<0.0001	0.0007	0.0004	—	20.37	0.0039	—	Bal.	1150°C × 0.5 h → W.Q.
B2	0.005	0.46	0.30	<0.0001	0.0009	0.0006	—	20.22	0.0085	—	Bal.	1150°C × 0.5 h → W.Q.
Z1	0.003	0.51	0.32	<0.001	<0.0004	0.0006	0.0027	20.55	—	0.009	Bal.	1100°C × 0.5 h → W.Q.
Z2	0.004	0.52	0.33	<0.001	<0.0005	0.0021	0.0010	20.46	—	0.141	Bal.	1100°C × 0.5 h → W.Q.

Grain diameter: Ni-20Cr 164 μm, B1 186 μm, B2 214 μm, Z1 159 μm, Z2 159 μm

して界面エネルギーを増加させることに起因すると報告している。しかし、これらのクリープ特性の変化を組織と関連させて検討することはまだ行われていない。

また、これまでクリープ特性に及ぼすB及びZrの効果は主に破断時間及び破断延性について検討されているだけであり、クリープ速度の観点から正確に評価しておく必要があると思われる。

そこで、本研究では高純度の溶解原料を用いてC, S, O, N, Pなどの微量元素をできる限り低減させ、とくにSを5ppm程度としたNi-20Cr合金を用いて、高温クリープ特性に及ぼすB及びZrの効果をクリープ抵抗と破断時間及び破断延性とに分け、組織変化と関連させて検討する。

## 2. 供試材及び実験方法

供試合金はTable 1に示すように、炭素の影響を無視できるように低くするとともにP, S, N及びO量もできるだけ低減させたNi-20Cr合金(記号:Ni-20Cr)を基本組成とし、これにBを0.0039及び0.0085wt%の2水準(B1及びB2)、また、Zrを0.01及び0.14wt%の2水準(Z1及びZ2)で添加した計5合金を用いた。

これらの合金は真空高周波炉で各4kg溶製し、13mmの丸棒に熱間鍛伸した後、同表に示す条件で固溶化熱処理を施して結晶粒径を約200μmに調整した。

クリープ試験は、平行部径6mm、標点距離30mmの丸棒及びつば付試験片を用いて応力一定の定荷重試験機にて大気中、900及び1000°C、応力1.5~6kgf/mm<sup>2</sup>で行い、一部の試料については任意の時間でクリープ試験を中断し、負荷のままこれを水冷して透過電顕観察試料とした。

破断材の組織観察には光顕を用いた。また、γ素地の格子定数の測定は、固溶化材及び一部の破断材より0.2mmの角棒を切り出し、電解研磨(りん酸クロム酸飽和溶液:1A/cm<sup>2</sup>)により直径0.1mm以下の針状試料としてX線Debye-Scherrerカメラ法により行った。

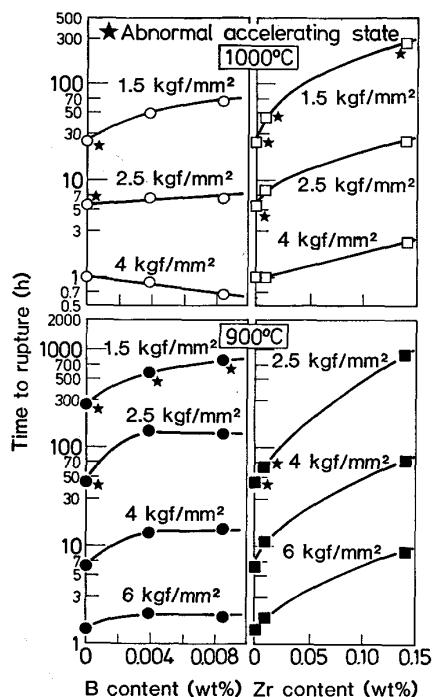


Fig. 1. Effects of boron and zirconium on time to rupture of the Ni-20Cr alloys at 900 and 1000°C under the various stresses.

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 B及びZr添加に伴うクリープ特性の変化

900及び1000°C、応力1.5~6kgf/mm<sup>2</sup>での破断時間( $t_r$ )とB及びZr量との関係をFig. 1に示す。なお、異常クリープ<sup>†</sup>を生じた試料について図中★を付し、異常と認められるまでの時間を $t_r$ とした。B添加の場合、1000°C、4kgf/mm<sup>2</sup>ではB量の増加に伴い、 $t_r$ は減少するが、他の温度、応力条件では $t_r$ はB量とともに増加し、その程度は低応力側で、また、1000°Cより900°Cで大きい。なお、B量が約0.004wt%を超えると増加の程度は飽和する傾向がみられる。一方、Zr添加の場合には、いずれの条件においてもZr量の増加

<sup>†</sup> 加速域でクリープ曲線に変曲点を生じ、破断時間が異常に長くなる現象で、高温、低応力で長時間のクリープ中に酸化物及び窒化物が表面割れ先端部に形成されることによって生じるものとされている<sup>1,2)</sup>。

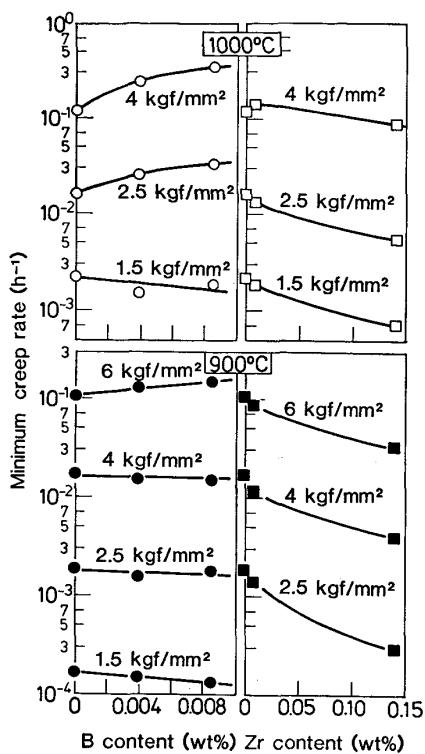
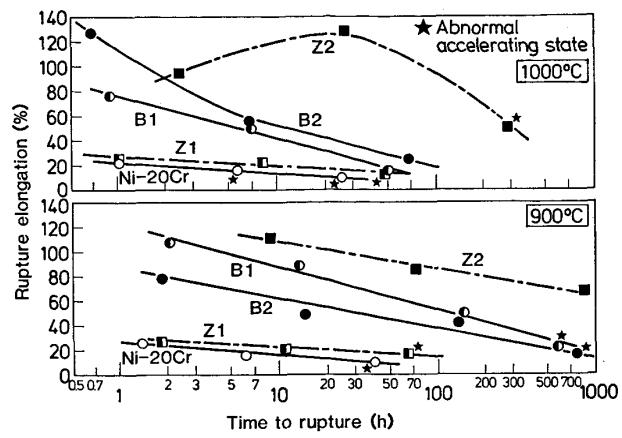


Fig. 2. Effects of boron and zirconium on minimum creep rate of the Ni-20Cr alloys at 900 and 1000°C under the various stresses.

に伴い  $t_r$  は増加し、その程度は、B 添加の場合と同様、低応力側、また、900°C で大きい。

次に、最小クリープ速度 ( $\dot{\epsilon}_m$ ) と B 及び Zr 量との関係を Fig. 2 に示す。B 添加の場合、高応力側では B 量の增加に伴い  $\dot{\epsilon}_m$  は減少せず、逆に増加するが、低応力側ではわずかに減少する。一方、Zr 添加の場合には、いずれの温度においても Zr 量の増加に伴い  $\dot{\epsilon}_m$  は減少し、その程度は低応力側で大きい。

900 及び 1000°C における B あるいは Zr を添加した各合金の破断伸び ( $\epsilon_r$ ) に対する変化を Ni-20Cr の結果とあわせて Fig. 3 に示す。なお、異常クリープを



The elongation does not account for the abnormal accelerating state.

Fig. 3. Changes in rupture elongation of Ni-20Cr, B1, B2, Z1 and Z2 with time to rupture at 900 and 1000°C.

生じた試料には図中に★を付し、異常クリープ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 Ni-20Cr の  $\epsilon_r$  は約 10~20% であるが、これに B を添加すると  $\epsilon_r$  は増加し、とくに短時間側では 100% を超える値を示す。一方、Zr を 0.14 wt% 添加すると  $\epsilon_r$  は大きく増加し、長時間側でも 40% を超える値を示す。

### 3.2 クリープ破断組織

1000°C, 4  $\text{kgf/mm}^2$  で破断した Ni-20Cr, B2 及び Z2 の光頭組織を Photo. 1 に示す。Ni-20Cr の 1 h 破断材 a) では粒界で大きな割れが認められる。B を 0.0085 wt% 添加した B2 の 0.67 h 破断材 b) では割れは全く認められず、結晶粒は 100  $\mu\text{m}$  以下に細かくなっている。また、Zr を 0.14 wt% 添加した Z2 の 2.4 h 破断材 c) でも、B2 と同様に粒界割れは認められず、数 10  $\mu\text{m}$  の小さな結晶粒が試料全面で認められる。

1000°C において応力を 1.5  $\text{kgf/mm}^2$  に低下させた

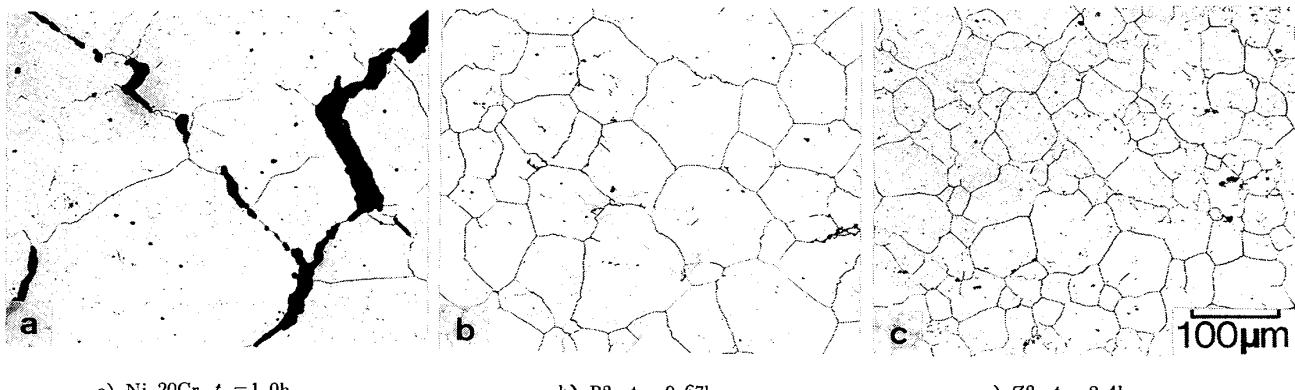
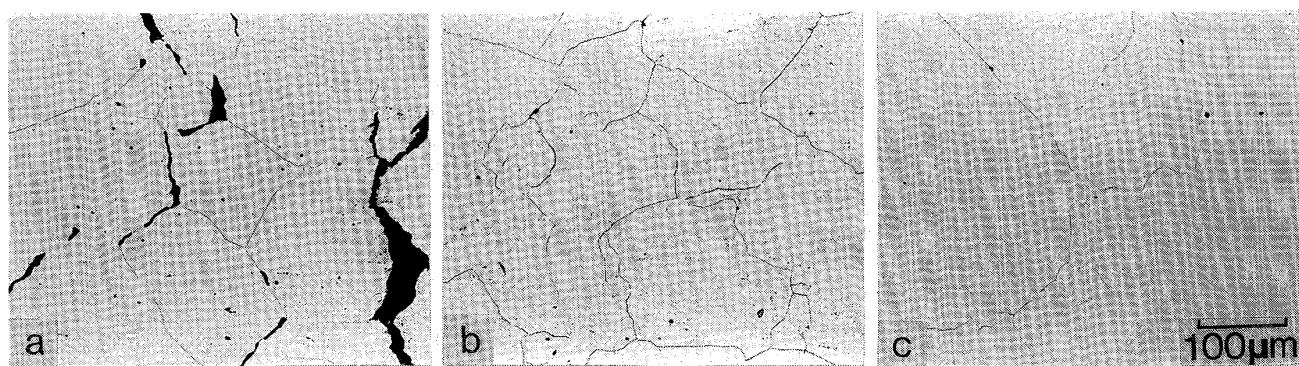


Photo. 1. Optical microstructures of Ni-20Cr, B2 and Z2 crept at 1000°C-4kgf/mm².

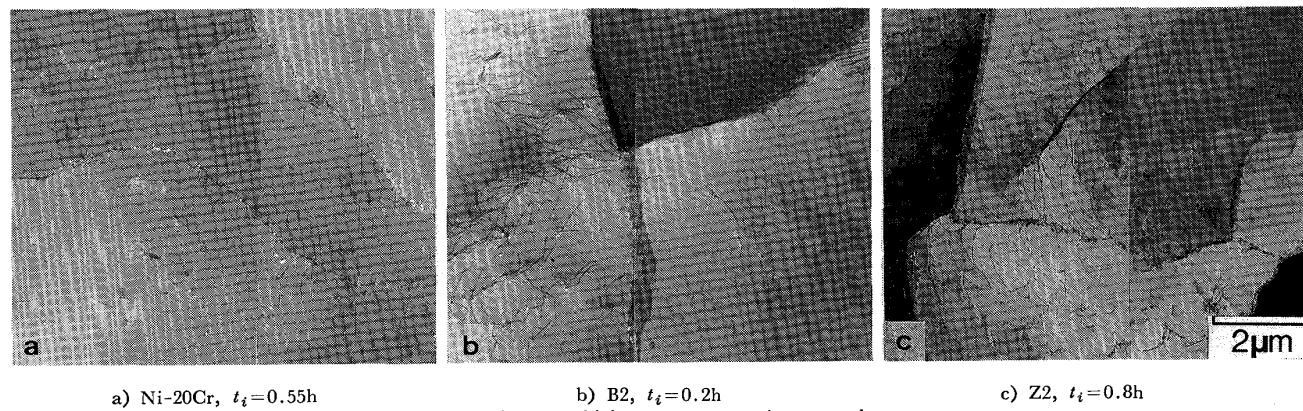


a) Ni-20Cr,  $t_r^*=25\text{h}$   
 $t_r^*$ : Time at which creep test was interrupted because of abnormal accelerated creep.

b) B2,  $t_r=66.4\text{h}$

c) Z2,  $t_r^*=280\text{h}$

Photo. 2. Optical microstructures of Ni-20Cr, B2 and Z2 crept at  $1000^\circ\text{C}-1.5\text{kgf/mm}^2$ .



a) Ni-20Cr,  $t_i=0.55\text{h}$   
 $t_i$ : Time at which creep test was interrupted.

b) B2,  $t_i=0.2\text{h}$

c) Z2,  $t_i=0.8\text{h}$

Photo. 3. Transmission electron micrographs of Ni-20Cr, B2 and Z2 interrupted the creep test for 0.55, 0.2 and 0.8h, respectively, at  $1000^\circ\text{C}-4\text{kgf/mm}^2$ .

3合金の光顕組織を Photo. 2 に示す。なお、Ni-20Cr 及び Z2 は異常クリープを起こしたため、それぞれ 25 及び 280 h で試験を中断した。a) に示す Ni-20Cr の 25 h 中断材では粒界はほとんど変形しておらず、多数の粒界割れが認められる。これに B あるいは Zr を添加した B2 b) 及び Z2 c) では応力  $4\text{kgf/mm}^2$  の場合は異なり、試料全面での細粒化は認められないが、粒界は大きく変形しており、細かな結晶粒も一部認められる。また、割れの数は非常に少ない。

なお、3合金の  $900^\circ\text{C}$  破断材についても光顕観察を行つたところ、Ni-20Cr に B 及び Zr を添加すると、高応力側ではサブグレイン化及び細粒化が試料全面で認められるのに対し、低応力側では大きく変形した粒界で局所的に観察され、 $1000^\circ\text{C}$  と同様な組織変化であることを確認した。

また、3合金の  $1000$  及び  $900^\circ\text{C}$  での破断組織において、いずれにも析出相は全く認められなかつた。

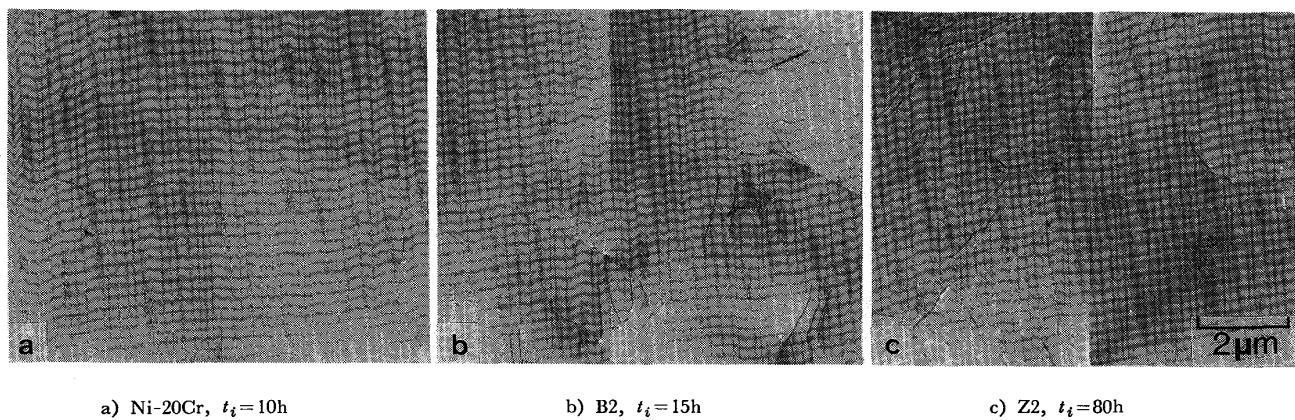
以上の結果より、Ni-20Cr に B 及び Zr のいずれを添加してもサブグレイン化及び再結晶粒化が促進され、そ

の傾向は  $1000^\circ\text{C}$  で、また、高応力側で顕著であることが見出された。

### 3.3 クリープ抵抗に及ぼす B 及び Zr の効果

次に、B 及び Zr のクリープ抵抗に及ぼす効果、及びそれが負荷応力の大小により大きく異なる理由について検討する。 $1000^\circ\text{C}$ ,  $4\text{kgf/mm}^2$  においてクリープ速度が最小となる時間域でクリープ試験を中断した Ni-20Cr, B2 及び Z2 の透過電顕組織を Photo. 3 に示す。Ni-20Cr の 0.55 h 中断材 a) ではセル化してサブバウンドリーに移行すると思われる転位組織が認められる。しかし、B2 の 0.2 h 中断材 b) 及び Z2 の 0.8 h 中断材 c) では明らかにサブグレイン化あるいは動的再結晶<sup>13)</sup>組織を形成しており、また、サブグレイン内の転位密度は Zr 添加合金で高い。なお、いずれの合金においても析出相は全く認められない。

次に、より低応力の  $1.5\text{kgf/mm}^2$  において同様の中斷試験を行つた3合金の透過電顕組織を Photo. 4 に示す。いずれの合金の中断材においても、応力  $4\text{kgf/mm}^2$  の場合とは異なりサブグレインはほとんど認められな



a) Ni-20Cr,  $t_i=10\text{h}$   
b) B2,  $t_i=15\text{h}$   
c) Z2,  $t_i=80\text{h}$

Photo. 4. Transmission electron micrographs of Ni-20Cr, B2 and Z2 interrupted the creep test for 10, 15 and 80h, respectively, at 1000°C-1.5kgf/mm<sup>2</sup>.

い。また、B2 の転位密度は Ni-20Cr と同程度であるが、Z2 の転位密度は他の 2 合金に比べかなり高い。なお、いずれの合金においても析出相は全く認められない。

ところで、サブグレインの形成がクリープ抵抗に及ぼす効果についてはまだ不明な点が多く、クリープ抵抗を大きくするという報告もある<sup>14)15)</sup>が、著者らはオーステナイト鋼においてサブグレインの形成はクリープ抵抗を減少させることを示唆した<sup>16)17)</sup>。先に示した Photo. 3 の B2 及び Z2 においてはサブグレインの形成に加えて動的再結晶も認められることから、両合金の最小クリープ速度を示す時間域での組織はサブグレイン化から動的再結晶粒へと変化する過程にあると思われる。したがつて、結晶粒が小さくなるとクリープ抵抗が減少する<sup>18)19)</sup>ことを考慮すると、サブグレイン及び動的再結晶粒の形成は変形抵抗を減少させると考えられる。

以上の結果より、Ni-20Cr 合金に B あるいは Zr を本実験の範囲内で添加しても  $\gamma$  単相であつたことから、

両元素の添加によるクリープ抵抗の増加はそれぞれの固溶強化に起因し、前者による効果は非常に小さいと結論される。なお、両元素による固溶強化はサブグレイン内での転位密度の増加によるものと推論される。また、B あるいは Zr を添加すると低応力側に比べ高応力側で相対的にクリープ抵抗が低下するのはサブグレイン化及び動的再結晶の形成による変形抵抗の低下に起因すると考えられる。

### 3・4 Ni-20Cr 合金の破断時間及び破断延性に及ぼす B 及び Zr の効果

本節では、3・2 節で述べた B あるいは Zr の添加による  $t_r$  及び  $\epsilon_r$  の著しい増加がどのような機構によるのかを検討する。

1000°C における B2 及び Z2 の  $\dot{\epsilon}_m$  と  $t_r$  との関係を Ni-20Cr の結果と併せて Fig. 4 に示す。同一の  $\dot{\epsilon}_m$  で比較すると、B2 及び Z2 の  $t_r$  は Ni-20Cr に比べてともに 2~3 倍延長する。

次に、 $t_r$  が延長する原因を調べるために、上記 3 合金の

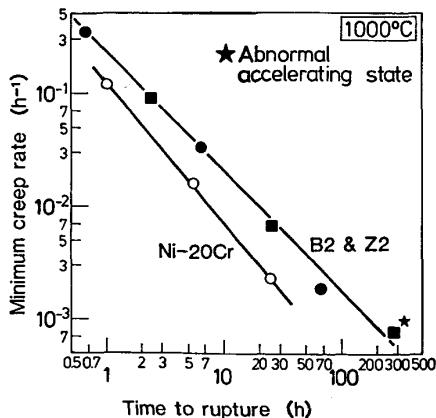


Fig. 4. Relation between minimum creep rate and time to rupture of Ni-20Cr, B2 and Z2 at 1000°C.

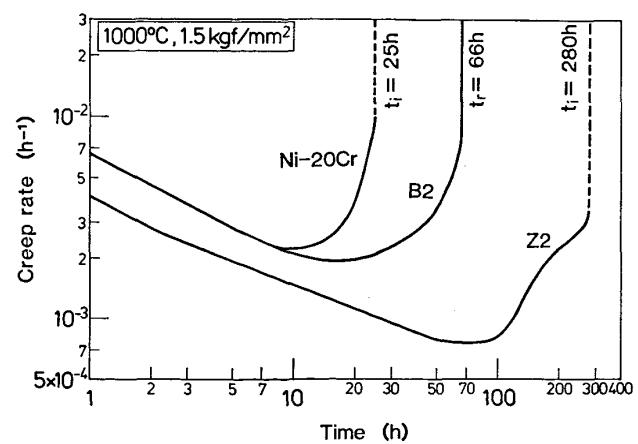


Fig. 5. Creep rate-time curves of Ni-20Cr, B2 and Z2 at 1000°C-1.5kgf/mm<sup>2</sup>.

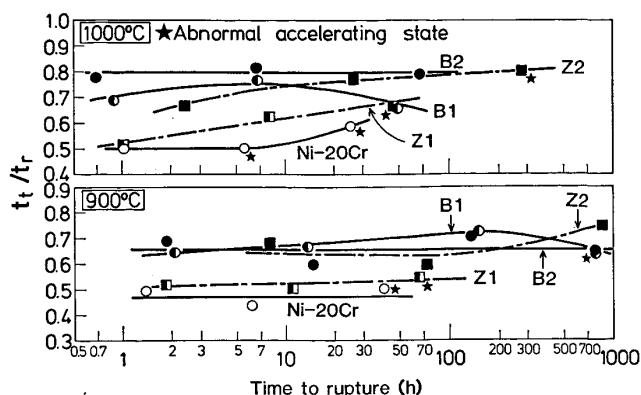


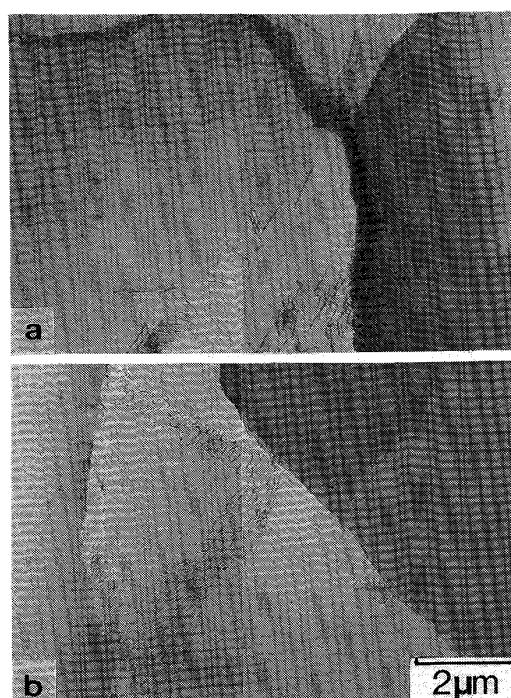
Fig. 6. Variation in the ratio of the tertiary creep duration to rupture life with time to rupture of Ni-20Cr, B1, B2, Z1 and Z2 at 900 and 1000°C.

1000°C, 1.5 kgf/mm<sup>2</sup>における $\dot{\epsilon}$ -t曲線(クリープ速度-時間曲線)をFig. 5に示す。Ni-20Cr及びB2の曲線は $\dot{\epsilon}_m$ を示すまでは差がなく、加速域はB2が非常に長い。また、Z2は約70hでNi-20Crに比べ小さな $\dot{\epsilon}_m$ を示すが、加速域で一度減速するため、Ni-20Crに比べ加速域は長くなる。

そこで、各合金の900及び1000°Cの $\dot{\epsilon}$ -t曲線より、 $t_r$ に対する加速域の長さ( $t_t$ )の比、 $t_t/t_r$ を求める、 $t_r$ との関係をFig. 6に示す。なお、異常クリープを生じた試料については★印を付した。Ni-20Crの $t_t/t_r$ は試験温度及び試験時間によらず約0.5であるが、これにBあるいはZrを添加するとその値は増加し、B2及びZ2の値はいずれの温度においてもそれぞれ0.7及び0.8である。

このようにNi-20Cr合金にBあるいはZrを添加すると加速域の割合は大きく増加する。これはB及びZrの添加がサブグレインや動的再結晶の形成を促進させることによると考えられる。しかし、Photo. 4に示したように、低応力側では両元素を添加しても最小の $\dot{\epsilon}$ を示す時点においてサブグレインは生じていない。そこで、低応力側で試験をした両合金の加速域( $t_t/t_r=0.75$ )での組織を調べた。1000°C, 1.5 kgf/mm<sup>2</sup>の加速クリープ域で試験を中断したB2及びZ2の透過電顕組織をPhoto. 5に示す。 $\dot{\epsilon}_m$ を示した時点での組織とは異なり、いずれの中断材においてもサブグレインが粒内で認められる。なお、加速域の中断試験はNi-20Crについても行つたが、すでに粒界割れが多数生じていたため、薄膜による組織観察はできなかつた。

以上のことから、B及びZrを添加すると加速域においてサブグレイン及び動的再結晶粒の形成が促進されて割れの発生及び伝播が抑制され、加速域が長くなりクリ



a) B2,  $t_i = 50$ h      b) Z2,  $t_i = 220$ h  
Photo. 5. Transmission electron micrographs of B2 and Z2 interrupted the creep test for 50 and 220h, respectively, at 1000°C-1.5kgf/mm<sup>2</sup>.

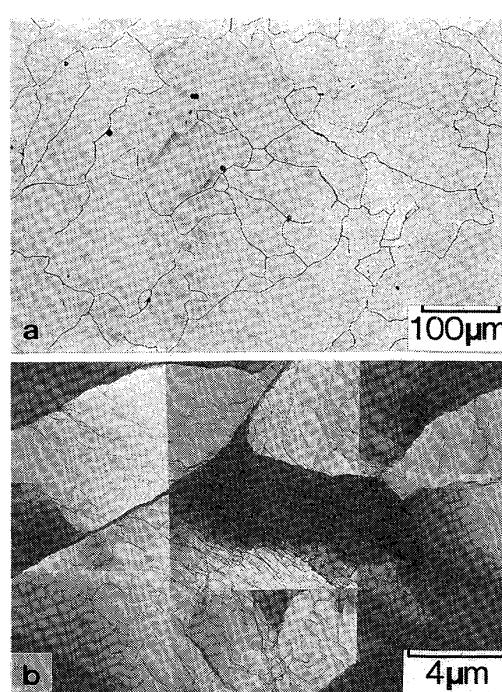


Photo. 6. Optical microstructure (a) and transmission electron micrograph (b) of B2 interrupted the creep test for 0.55h at 1000°C-4kgf/mm<sup>2</sup>.

ーブ抵抗の増加に比べ $t_r$ が著しく延長したものと結論される。

また、両元素の添加による $\epsilon_r$ の向上も上述したサブ

グレイン化や動的再結晶粒の形成によるものと思われる。

そこで、 $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $4 \text{kgf/mm}^2$ において著しく大きな $\epsilon_r$ を示したB2についても加速域( $t/t_r=0.75$ )で試験を中断し、光顕及び透過電顕観察を行った結果をPhoto. 6に示す。a)に示すように、粒界は大きく変形し、数 $10 \mu\text{m}$ の小さな動的再結晶粒が試料全面で認められる。また、b)に示すように、粒内ではコントラストの差から大きな方位差を持つと思われるサブグレインが多数認められる。

したがつて、両元素の添加による破断延性の向上も加速域でのサブグレイン化及び動的再結晶粒の形成に起因し、とくに高応力側ではこのような組織変化が試料全面で均一に形成され、破断直前まで割れの発生及び伝播が抑制されて大きな $\epsilon_r$ を示したものと結論される。

### 3.5 BあるいはZrの添加に伴うサブグレイン化及び動的再結晶粒の形成

前節までで、BあるいはZrの添加によるクリープ特性の変化はサブグレイン化及び動的再結晶粒の形成と直接的に関連することを明らかにした。

本節ではBあるいはZrの添加によりサブグレイン化及び動的再結晶粒の形成がなぜ促進されるかについて考察する。

従来、Ni基合金に微量のB及びZrを添加すると

(i) これらの元素が粒界に偏析して割れの発生及び伝播を抑制する<sup>1)~3) 7) 20)</sup>。

(ii) Zrは粒界のS及びOを固着して粒界脆化を抑制する<sup>1) 5) ~8)</sup>。

と考えられている。なお、BがZrと同様にS及びOを固定する効果を持つという実験的証拠はいまだ明らかにされていない。

太田ら<sup>10)</sup>はNi-15Cr-25W合金の破断性質に及ぼすZrの影響を調べ、この合金にZrを添加すると割れ発生の表面エネルギーを上昇させ、割れ発生までに粒界近傍で蓄積されるクリープ変形による歪みエネルギーを増大させて、粒界移動や再結晶を生じさせるものと推論している。

ところが、本研究でのB2及びZ2においては $\dot{\epsilon}_m$ を示す時間域で、サブグレイン化及び動的再結晶が結晶粒内全面で均一に進行している。したがつて、B及びZrは $\gamma$ 素地中に均一に固溶していると想像される。

そこで、 $\gamma$ 格子定数とZr量との関係を固溶化材及びZ2の $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $4 \text{kgf/mm}^2$ 破断材について求めた。その結果をFig. 7に示す。なお、TEATUMら<sup>21)</sup>の値(Zrの原子半径:  $1.602 \text{\AA}$ )から計算により求めた $\gamma$ 格子定

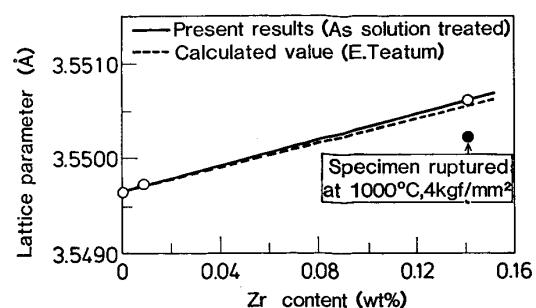
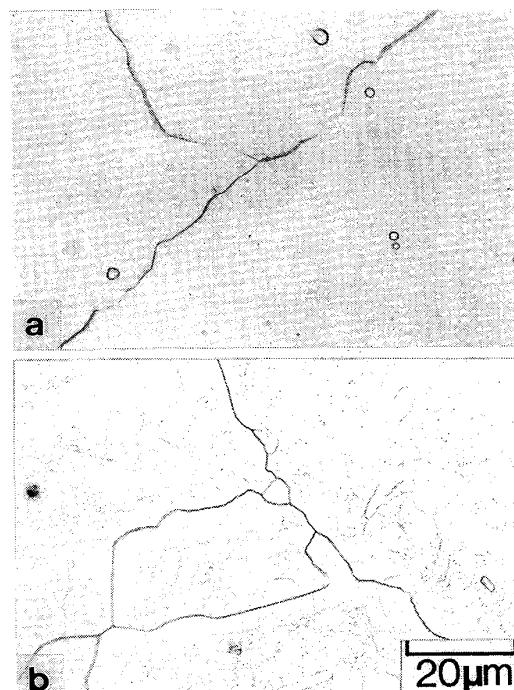


Fig. 7. Change in lattice parameter of  $\gamma$ -matrix with zirconium content obtained from the specimens after solution treatment and ruptured at  $1000^{\circ}\text{C}-4\text{kgf/mm}^2$ .



a) Ni-20Cr,  $\epsilon=6\%$  ( $t_i=0.55\text{h}$ )  
b) B2,  $\epsilon=4\%$  ( $t_i=0.1\text{h}$ )

Photo. 7. Optical microstructures of Ni-20Cr and B2 interrupted the creep test at the periods in which the strain is 6 and 4 pct, respectively, at  $1000^{\circ}\text{C}-4\text{kgf/mm}^2$ .

数の変化を図中に破線であわせて示す。 $\gamma$ 素地の格子定数はZr量とともに増加し、その値は計算により求めた $\gamma$ 格子定数の値とほぼ一致している。また、破断材の $\gamma$ 格子定数は固溶化材にくらべわずかに小さい。これらのことから、固溶化状態及びクリープ試験中においても、Zrの大半が $\gamma$ 素地中に固溶しているものと考えられる。

次に、SCHNEIBELら<sup>6)</sup>はNi-20Cr合金にZrを添加すると、Sが固着されるため表面エネルギーが増加するとともに動的再結晶による粒界移動も生じてキャビティ

ーの核生成及び成長が抑制され、破断時間及び破断延性が向上すると推論している。しかし、動的再結晶が生じる原因については全く言及していない。

本実験で用いた各合金の S 量は 10 ppm 以下であり、Ni-20Cr のそれは 4 ppm と非常に低い。しかし、本研究においては、これまで報告されたものと同様、クリープ破断強さ及び破断伸びの顕著な改善が認められた。したがつて、S が Zr により固定されて、割れの発生及び伝播が抑制されたとは考え難い。

Photo. 7 に 1000°C, 4 kgf/mm<sup>2</sup> において歪み量がそれぞれ 6 及び 4% でクリープ試験を中断した Ni-20Cr 及び B2 の光顯組織を示すが、B を添加した B2 では歪み量が小さいにもかかわらず、Ni-20Cr では認められないサブグレイン化及び動的再結晶が一部観察される。

したがつて、これまで B と Zr はクリープ特性に対して同様の効果を有し、その機構も粒界の安定化として全く同様に論じられてきたが、本研究結果から、両元素は  $\gamma$  素地中に固溶し、サブグレイン化及び動的再結晶を加速する元素であることが本質的な特性として論じられるべきであると結論される。

#### 4. 結 言

Ni 基合金の高温強度改善に対して有効な微量合金元素である B 及び Zr の効果を明確に評価するため、 $\gamma$  単相である高純度の Ni-20Cr 合金を用いて 900 及び 1000°C でのクリープ特性に及ぼす両元素の効果を調べ以下の結論を得た。

(1) Ni-20Cr 合金に B を添加するとクリープ抵抗はわずかに増加するが、高応力側では逆に低下する。一方、Zr を添加するとクリープ抵抗は増加するが、その程度は高応力側で低下する。

(2) B 及び Zr の添加はクリープ抵抗の増加よりも破断時間の延長に大きく寄与し、また、破断伸びも向上させる。とくに B 添加合金では 1000°C、高応力側での効果が大きい。

(3) B 及び Zr を添加しても  $\gamma$  単相であるが、サブグレイン化及び動的再結晶粒の形成が促進され、その程度は高応力側で顕著である。

(4) B 及び Zr の添加によるクリープ抵抗の増加は両元素の固溶強化に起因し、B による効果は非常に小さいことを見出した。また、高応力側でのクリープ抵抗の低下は、サブグレイン化及び動的再結晶による変形抵抗の低下に起因すると結論される。

(5) B 及び Zr を添加すると破断時間及び破断延性が向上するのは全クリープ時間に占める加速クリープ域の割合が増加することと関連し、これは、サブグレイン化及び動的再結晶による割れの発生及び伝播の抑制に起因すると考えられる。

(6) 以上の結果より、B 及び Zr の添加によるクリープ特性の向上は粒界偏析及び S の固着だけでは説明されず、各元素の固溶強化と動的再結晶などの下部組織の変化とに直接的に関連するものと結論した。

本研究に用いた超高純度クロムは東洋曹達工業株式会社より提供されたものであることを付記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) R. HOLT and W. WALLACE: Int. Metall. Rev., 21 (1976), p. 1
- 2) 磯部 晋: 第 104・105 回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編) (1985), p. 243
- 3) G. W. MEETHAM: Met. Technol., 11 (1984), p. 414
- 4) R. F. DECKER and J. W. FREEMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p. 277
- 5) S. FLOREEN and J.M. DAVIDSON: Metall. Trans., 14A (1983), p. 895
- 6) J. H. SCHNEIBEL, C. L. WHITE and M. H. YOO: Metall. Trans., 16A (1985), p. 651
- 7) M. McLEAN and A. STRANG: Met. Technol., 11 (1984), p. 454
- 8) 細井祐三, 楠原瑞夫, 篠田 隆, 土田 豊, 関野 昌蔵, 青木司郎, 増井 昇: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 282
- 9) 行俊照夫, 楠木義淳, 吉川州彦: 学振 123 委研究報告, 21 (1980), p. 159
- 10) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 学振 123 委研究報告, 20 (1979), p. 253
- 11) 大村泰三, 佐平健彰, 追ノ岡晃彦, 米沢 登: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1363
- 12) 板垣孟彦, 渡辺 享, 依田連平: 日本金属学会会誌, 40 (1976), p. 914
- 13) 牧 正志, 田村今男: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 2073
- 14) L. J. CUDDY: Met. Trans., 1 (1970), p. 395
- 15) L. BENDERSKY, A. ROSEN and A. K. MUKHERJEE: Int. Metall. Rev., 30 (1985), p. 1
- 16) 近藤義宏, 松尾 孝, 田中良平: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 690
- 17) 稲積 透, 近藤義宏, 松尾 孝, 田中良平: 学振 123 委研究報告, 21 (1980), p. 197
- 18) 近藤義宏, 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 174
- 19) A. K. MILLER and O. D. SHERBY: Mater. Sci. Eng., 51 (1981), p. 9
- 20) F. TURNER: Met. Technol., 11 (1984), p. 446
- 21) E. TEATUM, K. GSCHNEIDER and J. WABER: LA-2345[U.S. Department of Commers] Washington D. C. (1960)