

技術資料

Technical Data

Alloy706 のクリープ特性におよぼす P の影響

鷺見芳紀*, 高林宏之*

Effect of Phosphorus on Precipitation of η Phase and Creep Properties of Alloy706

Yoshinori SUMI and Hiroyuki TAKABAYASHI

Synopsis

Fe-Ni base superalloy 706 was originally developed for gas turbine applications. Its well-balanced chemical composition contributes to less chemical segregation and good workability, so it can be manufactured into large ingots for larger forged products. In basic applications, Alloy706 is used with austenite matrix with intra-granular precipitation of γ' phase / γ'' phase co-precipitates. Generally, grain boundaries in heat-resistant alloys are relatively weaker than the intra-granular region, which is strengthened by fine precipitation of intermetallic compounds such as γ' phase and γ'' phase. For Alloy706, in order to increase creep-rupture life, stabilizing heat treatment is proposed. After solution treatment, a stabilizing heat treatment in the temperature range of 780 to 900 °C is added before following ageing treatment, resulting in inter-granular precipitation of η phase with grain boundary re-composition to wavy form. This microstructural change is considered to have a beneficial effect on creep-rupture properties. On the other hand, in some previous studies, phosphorus addition to the optimal amount has been shown to have a beneficial effect on the creep properties of Alloy718 and some other P-added Fe-Ni base superalloys. However, the effect of phosphorus addition on the creep properties of Alloy706 is not well known. In this study, the effect of phosphorus on creep-rupture properties in Alloy706 after stabilizing heat treatment was investigated.

1. 緒言

近年、環境問題の観点から内燃機関の熱効率の向上が推し進められてきており、火力発電プラントにおいても発電効率の向上のためタービンディスクなどの部材にはより耐熱性の高い材料が求められている。そのような用途には Alloy718 に代表される Fe-Ni 基または Ni 基超合金が使用されている。また、今後の発電効率向上を鑑みると発電タービンの大型化は重要な要素となる。しかし、Alloy718 は偏析の起きやすい Nb を多く含有しており大型鋼塊の製造が難しい。Alloy706 は Alloy718 よりも Nb を低減することで大型鋼塊を製造する際に問題

となる偏析を軽減した Fe-Ni 基超合金である。Alloy706 は一般的にはオーステナイトの結晶粒内に γ' -Ni₃(Al, Ti)、および γ'' -(Ni₃Nb) を微細析出させて使用する析出強化型合金である^{1), 2), 3)}。その他の熱処理方法として、溶体化処理の後に安定化処理と呼ばれる、780 °C から 900 °C の範囲の中間熱処理を追加することがある。この安定化処理により結晶粒界に η -(Ni₃Ti) が析出し、クリープ寿命が向上することが知られている^{4), 5)}。しかしながら、構成元素として Ti を多く含有する η 相の析出はマトリックス中の Ti を多く消費するため、時効処理で析出する γ' 相の量が減少することとなり、むしろ粒内の強度低下を招く。したがって、安定化処理を行

2018年10月16日 受付

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

う際には η 相と γ' 相の析出量の適切なバランスを図り、粒界強度と粒内強度を両立しなければならない。一方、Fe-Ni 基合金においてクリープ特性を向上させる手段として P の添加効果の報告が幾つかある。Alloy718 において P を適量添加するとクリープ寿命が向上することが知られている他^{6), 7), 8)}、P の添加により粒界に Nb と P の化合物が析出し、析出物による粒界被覆量の増加とともにクリープ寿命が増加するという報告がある⁹⁾。しかし、粒界析出物への P の添加の影響やクリープ寿命の向上のメカニズムは十分に解明されていない。そこで本研究では、Alloy706 をベースに P を添加し、安定化熱処理における η 相の粒界析出挙動やクリープ特性への効果を調査したので報告する。

2. 実験方法

Table 1 に供試材の化学成分を示す。Alloy706 をベースとし、 η 相への Ti 量の影響と P 添加の影響を検証するための 5 種の合金を作製した。これらの合金は真空誘導溶解炉 (VIM) にて溶解し 50 kg のインゴットを作製した。偏析を緩和するため均質化処理を施したのち、熱間鍛

造により直径 28 mm の丸棒へ加工した。溶体化処理は 980 °C で 1 h の保持で行った。安定化処理は、溶体化処理に引き続いて炉内で冷却し 825 °C で保持したのち、室温まで冷却した。時効熱処理は 720 °C で一段目の時効を行い、炉内冷却で 620 °C へ降温し二段目の時効熱処理を施した。組織観察は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM)、および透過型電子顕微鏡 (TEM) にて実施した。引張試験は ASTM3 号試験片を用いて室温で実施した。クリープ試験は温度 593 °C、負荷応力 793 MPa にて実施した。粒界に析出している η 相は以下の方法により定量化を行った。 η 相の面積率は光学顕微鏡で低倍の倍率で撮影した写真で測定した η 相の面積を視野面積で割ったものとした。粒界被覆率は以下の式にて算出した。

$$\text{粒界被覆率 } \rho = L/L_0$$

L; η 相により被覆された粒界長さ

L_0 ; 測定した全粒界長さ

本研究において、解析には画像解析ソフトウェア WinROOF[®] を用いて、それぞれの試料につき測定した粒界の長さの総和は約 1000 μm とした。

Table 1. Chemical composition of experimental alloys (mass%).

Alloy	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Ti	Al	Nb	Fe
A1	0.01	0.06	0.05	<0.003	41.5	15.8	1.76	0.28	2.89	Bal.
A2	0.01	0.06	0.05	<0.003	41.7	15.9	1.58	0.28	2.92	Bal.
A3	0.01	0.06	0.03	0.008	41.3	15.7	1.79	0.27	3.04	Bal.
A4	0.01	0.06	0.05	0.013	41.0	15.8	1.78	0.26	3.03	Bal.
A5	0.01	0.06	0.05	0.012	41.4	15.9	1.62	0.26	3.03	Bal.

3. 結果と考察

η 相の析出におよぼす P の影響を調査するため、溶体化処理後の連続冷却中の η 相の析出挙動を調査した。Fig. 1 に 980 °C で溶体化後に 10 ~ 500 °C/h の冷却速度で連続冷却し 900 ~ 800 °C の各温度に達した時点で水冷を施した試料のマイクロ組織を示す。P を含まない A2

合金では 30 °C/h で 800 °C まで冷却しても η 相の析出は認められないが、P を 0.012 % 含有する A5 合金では 825 °C でわずかに析出が認められ、800 °C でははっきりと析出が確認できる。このことから、P は溶体化処理後の冷却過程において η 相の析出を促進していると考えられる。

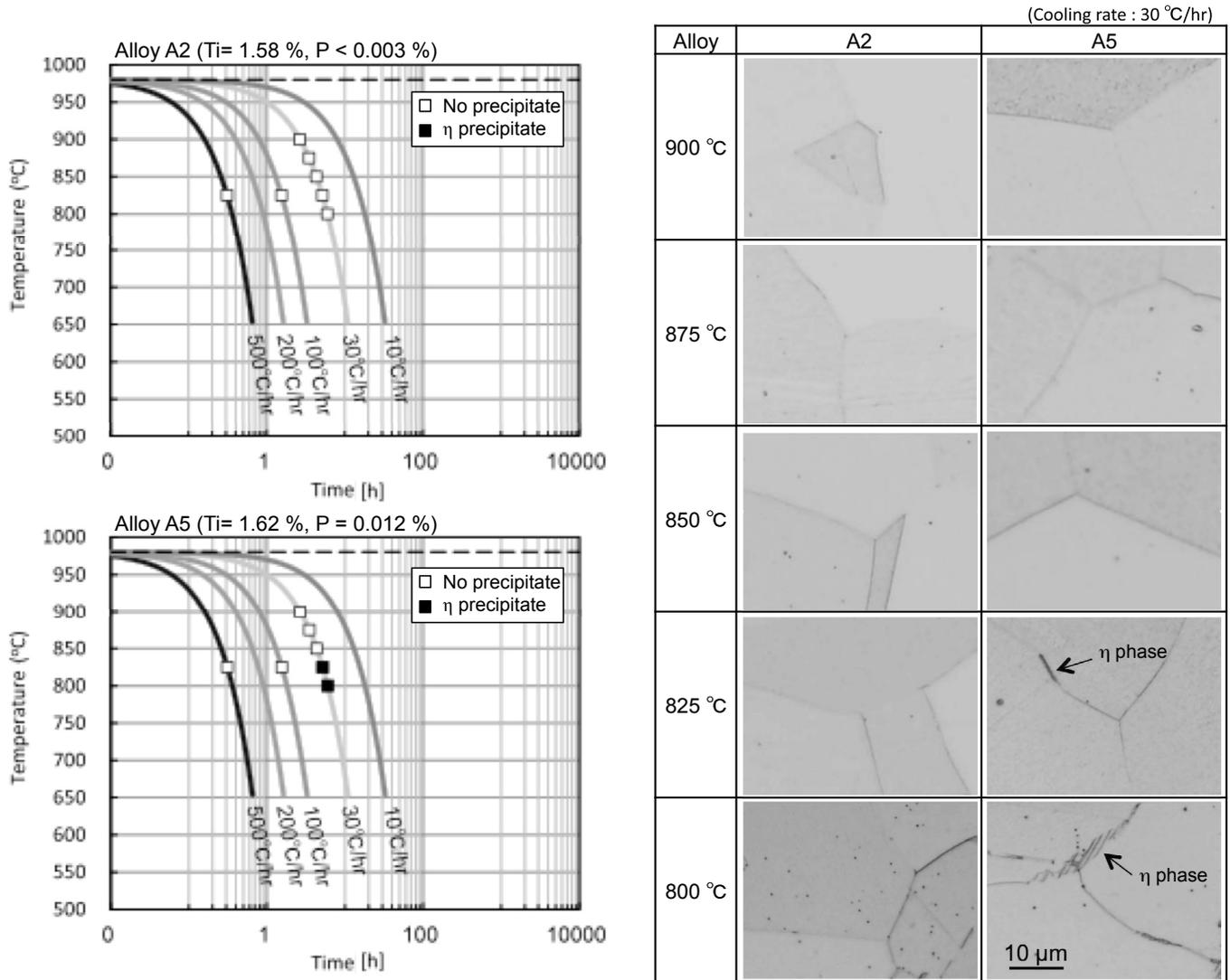


Fig. 1. Microstructures during continuous cooling after solution treatment.

次に、連続冷却中の η 相析出に伴う P の局在の変化を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて調査した。Alloy A5 の連続冷却中 900 °C 到達時点で水冷した試験片と 800 °C 到達時点で水冷した試験片の明視野観察像とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) ライン分析を Fig. 2 に示す。900 °C では粒界は平滑で η 相の析出は認められず、P は粒界に偏析している。800 °C まで冷却すると粒界に η 相が析出し、析出に伴い粒界が屈曲している。EDX

ライン分析の結果、P は粒界と η 相の界面に存在していることが分かった。したがって、P は粒界に偏在しており、さらに析出した η 相と隣接する結晶粒の界面にも偏在することから、 η 相と母相の界面状態へ何らかの影響をおよぼして η 相の析出を促進しているものと推察される。しかしながら、この調査では粒界や η 相・母相界面の整合関係への P の影響を確認することはできなかった。

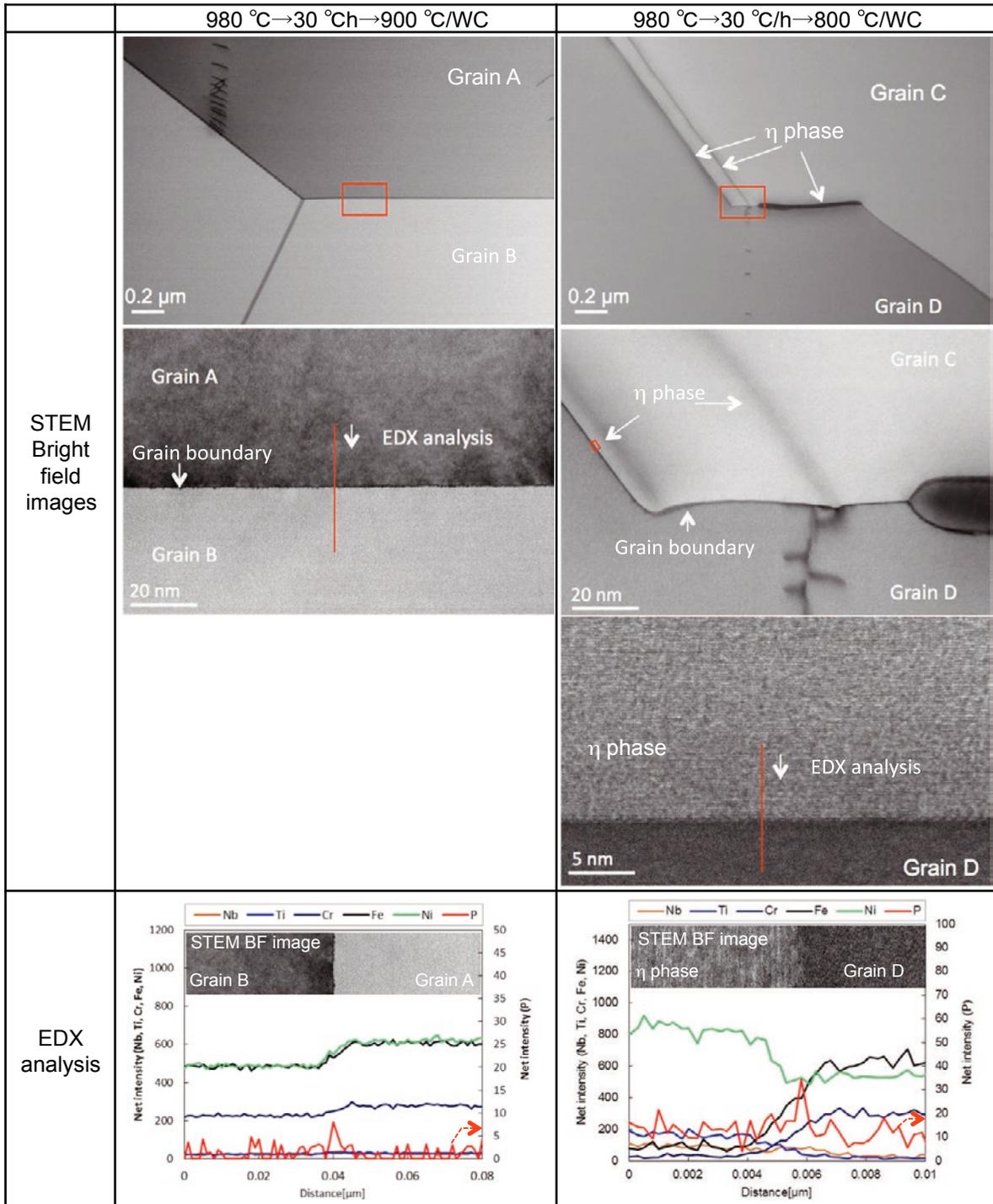


Fig. 2. STEM Bright field images and EDX analysis during continuous cooling after solution treatment (alloy A5).

次に、溶体化処理に引き続いて安定化処理、2 段時効処理を行った試料のミクロ組織を Fig. 3 に示す。P の添加量が同程度の合金を比較した場合、Ti 含有量の高い A1, A4 合金は Ti 含有量の低い A2, A5 合金に比べて η 相が多く析出している。P を添加していない A1, A2 合金では η 相の析出が認められない平滑な粒界が観察されるが、P を添加すると高 Ti 材、低 Ti 材いずれにおいても無添加材に比較してより多くの η 相が観察され、粒界は η 相の析出に伴いジグザグ状の形態を示す。Ti 量、P 量ともに最も多い A4 合金では η 相が粒界だけでなく粒内にも多数存在し、クラスター状の組織を形成しており、同等の P 含有量で Ti 含有量の少ない A5 合金と比較して顕著に析出量が多い。ここで、粒界での析出と粒内への成長を区別するため、粒界長さに対する η

相による被覆率と結晶粒面積全体に占める η 相の面積率を定量的に解析した。Fig. 4 に粒界被覆率と面積率におよぼす P の影響を示す。P を 0.008 % 含有した A3 合金では A1 合金に比べて被覆率が增加するが、面積率には大きな変化は認められない。しかしさらに P を添加した A4 合金では、粒界被覆率は A3 合金と同程度に留まるが、そのかわりに面積率が大幅に増加する。これらのことから、高 Ti 組成では 0.008 % 程度の P の添加は粒内成長には影響を与えずに粒界析出を促進して粒界被覆率を増加するが、さらに添加しても粒界被覆率の向上は得られず、かわりに粒内成長を促進すると考えられる。低 Ti 合金 (A2, A5) では高 Ti 材と同様に P の添加により粒界被覆率は増加するが、0.012 % の P の添加でも面積率の顕著な増加は見られない。

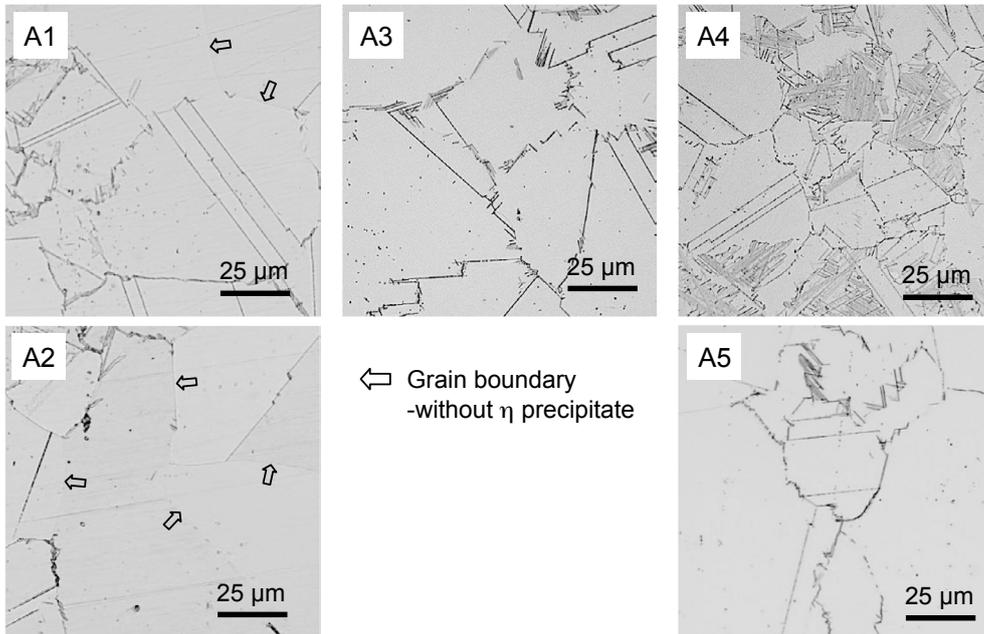


Fig. 3. Microstructures after the ageing heat treatment.

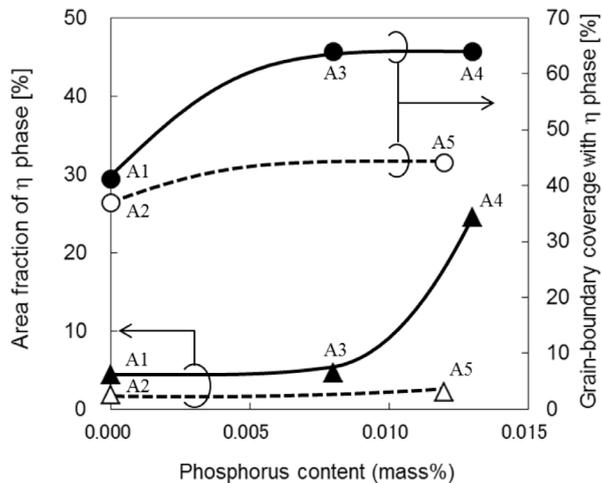


Fig. 4. Effect of P content on area fraction and grain boundary coverage with η phase.

溶体化処理、安定化処理および2段時効を行った合金の室温におけるビッカース硬さと引張特性を Table 2 に示す。A4 合金は他の合金に比べて硬さが低く 0.2 % 耐力も低い。引張強度は P 含有量の多い合金でやや高い傾向を示し、伸びは P 含有量の増加に伴い低下する傾向にあるが、影響はそれほど大きくはない。これらの合金の 593 °C、793 MPa においてクリープ破断試験を行っ

た結果を Fig. 5 に示す。P を添加した合金は、A4 合金を除いて P を添加していない A1、A2 合金よりも高いクリープ寿命を示し、最も高い寿命を示したのは A3 合金であった。しかし、A3 合金からさらに P の含有量を増した A4 合金はむしろ P を添加していない合金よりも低寿命であった。

Table 2. Vickers hardness and tensile properties at room temperature.

Alloy	Vickers hardness	Tensile properties [room temperature]			
	[HV]	0.2% proof stress [MPa]	Tensile strength [MPa]	Elongation [%]	Reduction in area [%]
A1	428	1059	1316	19.6	24.8
A2	421	1065	1311	22.6	28.8
A3	434	1081	1320	18.0	23.9
A4	372	977	1359	16.8	24.7
A5	419	1114	1378	18.7	23.9

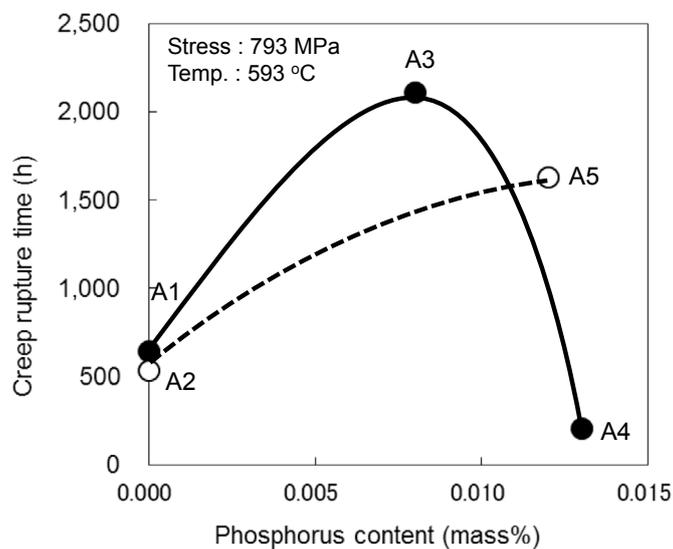


Fig. 5. Effect of P content on creep-rupture life.

このことから、P の添加は適量であればクリーブ破断寿命を増加するが、Ti 含有量が高い場合は適量を超えた P の添加は逆効果となることがわかる。Fig. 6 にクリーブ破断した試験片の内部亀裂の縦断面組織を示す。A1 および A2 合金では、多くの内部亀裂は平滑な粒界面に沿って割れており、平滑な破面を示す。それに対して、A3 および A5 合金も内部割れは粒界面に存在しているが、破面は平滑ではなく階段状にジグザグ

な形状を示している。A4 合金には多数のクラスター状の η 相が析出しているものの、クリーブ破断後の試料中の内部亀裂はほとんどが比較的 η 相の析出が少ない粒界に集中している。Fig. 7 に A5 合金のクリーブ試験後の内部亀裂の SEM 観察結果を示す。内部亀裂は粒界に沿って発生しているが、 η 相が析出している箇所においては亀裂は開口しておらず、断続的に分断された形態となっている。

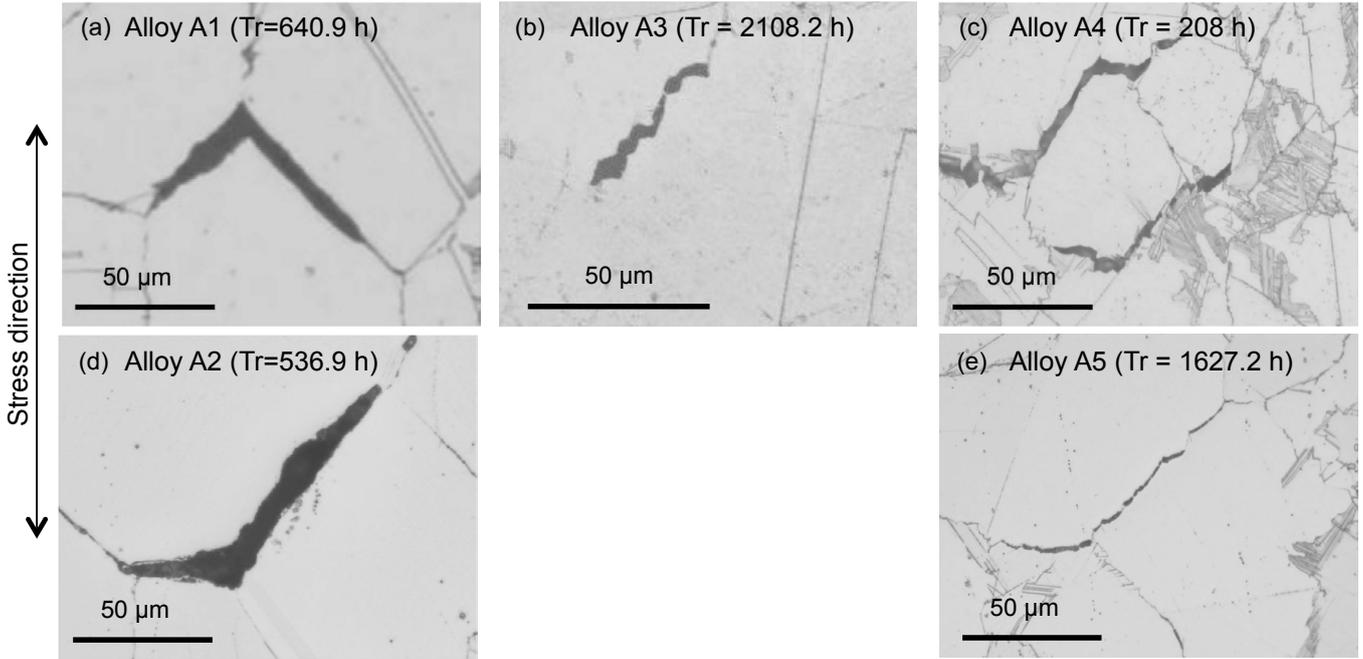


Fig. 6. Internal crack in creep-ruptured specimen.

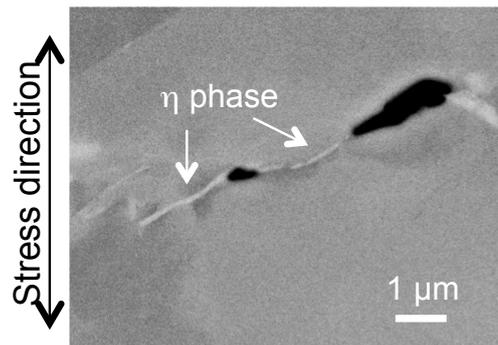


Fig. 7. SEM image of internal crack in creep-ruptured specimen (alloy A5).

Fig. 8 にクリープ破断後の試料内部の電子線後方散乱回折法 (EBSD) 解析の結果を示す. A2 合金はクリープ試験後において粒界における η 相の析出が少なく, 粒界は平滑な形状をしている. 粒界における KAM 値を測定すると, η 相の見られない平滑な粒界は歪の蓄積が少ないことがわかる. 一方, A5 合金は粒界に η 相が析出しており, 粒界は複雑にジグザグに湾曲している. ジグザグな粒界では KAM 値が高く, すなわちクリープ試験中に大きな歪の蓄積が発生していると考えられる.

これらのことから, 本研究におけるクリープ試験条件においてはいずれの合金も粒界破壊であり, クリープ破断寿命は粒界の η 相の析出状態の影響を大きく受けると考えられる. η 相の析出した粒界は析出していない粒界に比べてクリープ変形に対する強度が高く, η 相の

析出していない粒界が優先変形し破断に至ると推定される. A4 合金も同様に粒界に η 相が多数析出し, η 相の析出している粒界にはクリープ試験における亀裂発生は見られないことから, η 相の粒界析出による粒界強度の向上の効果は存在すると考えられる. しかし, Fig. 4 に示したように粒界被覆率が A3 合金とほぼ同等でありながら, クリープ破断寿命が著しく低位であることから, A4 合金では粒界強度以外にも影響しているものと考えられる. Table 2 に示した通り, A4 合金は他の合金に比べて硬さが低いことから, 粒内強度が低位である可能性が考えられる. η 相の多量の析出により母相中の Ti を消費することで, 粒内析出する γ' 相の低下を招いていることが推定される.

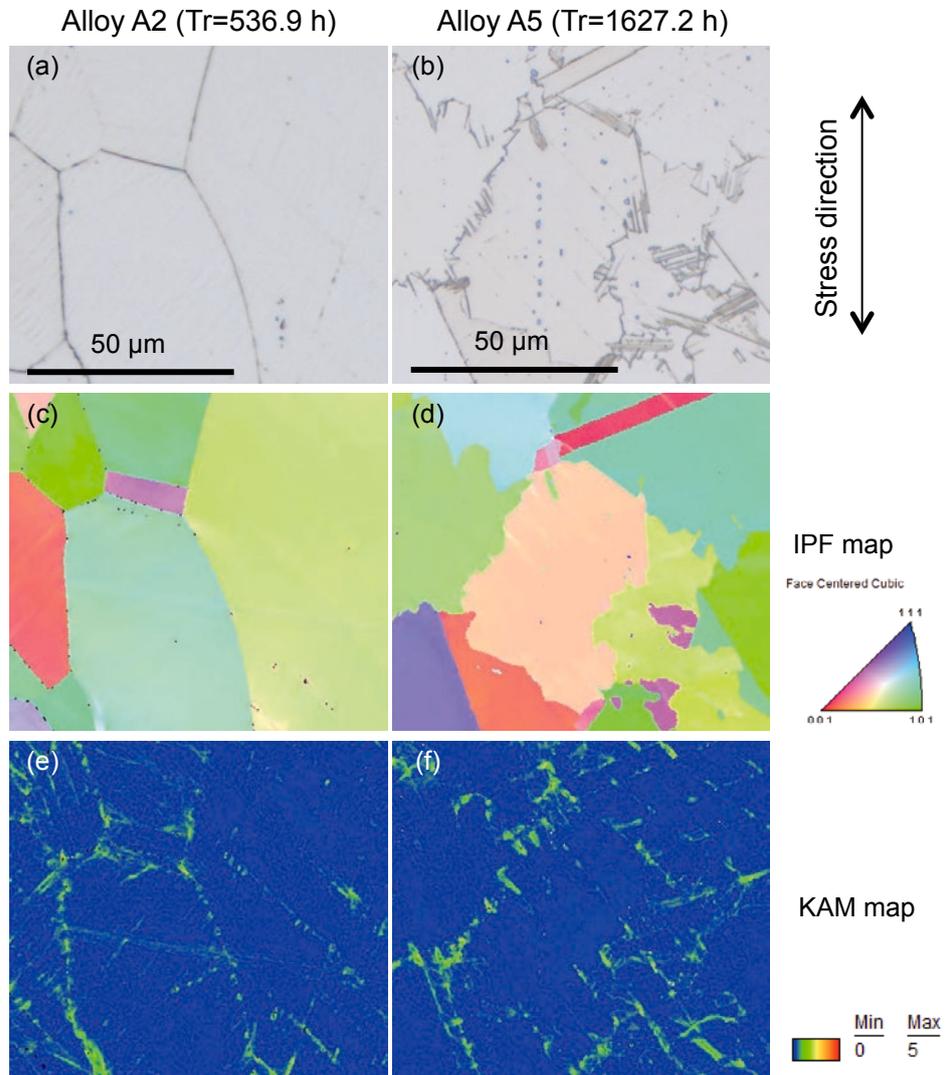


Fig. 8. EBSD Images after creep-rupture test.

4. 結 言

Alloy706 クリープ特性におよぼす P の影響を調査するため、Ti と P の含有量の異なる種々の合金を試作し、組織と特性を調査した結果、以下の知見を得た。

- 1) Pの添加により η 相の粒界析出が促進される。 η 相が析出していない状態ではPは粒界に偏在しているが、 η 相が析出しているとPは η 相と接する粒界面にも偏在する。
- 2) 高Ti合金でも低Ti合金でも、Pの添加により粒界被覆率が増加する。しかし高 Ti合金で最適量を超過してPを添加すると、粒界のみならず粒内にもクラスター状の η 相が多量に析出する。
- 3) 適量のPの添加によりクリープ破断寿命が向上する。ただし、高Ti、高P合金ではむしろ Pの無添加合金よりもクリープ破断寿命が低下する。
- 4) クリープ破断はいずれの合金でも粒界破断であるが、Pを添加していない合金では平滑な破断面を示すのに対しPを添加した合金は破断部の粒界が階段状にジグザグな形態を示す。 η 相が析出した屈曲した粒界にはクリープ中に大きな歪の蓄積が見られることから、クリープ変形の抵抗となっていると考えられる。

高 Ti 合金においてPの添加量を0.008%より多く増加しても粒界被覆率は一定以上の向上が得られず、クリープ破断は η 相の析出が少ない粒界で発生している。このことから、過剰な粒内成長は粒内強度の低下などによりかえってクリープ寿命が低位となると推定される。

本資料は、日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会、設立60周年記念国際シンポジウム(2017.11)での報告を加筆修正したものである。

(文 献)

- 1) H. L. Eiselstein: Metals Engineering Quarterly, 11 (1971), 4(Nov.), 20.
- 2) E. E. Brown and D. R. Muzyka: Superalloys II, (1987), 165.
- 3) P. W. Schilke, J. J. Pepe and R. C. Schwant: Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, (1994), 1.
- 4) T. Takahashi, T. Ishiguro, K. Orita, J. Taira, T. Shibata and S. Nakata: Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, (1994), 557.
- 5) T. Shibata, Y. Shudo, T. Takahashi, Y. Yoshino and T. Ishiguro: Superalloys 1996, (1996), 627.
- 6) X. Liu, J. Dong, B. Tang, Y. Hu and X. Xie: Mat. Sci. Eng. A, 270(1999), 190.
- 7) W. R. Sun, H. R. Guan, M. Wang, Z. G. Wang, L. F. Huang and Z. Q. Hu: Proc. of 6 th Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, (2005), 399.
- 8) J. Heaney, W. Buttrill, J. Russell and P. Mrowczynski: Proc. 6 th Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, (2005), 687.
- 9) K. Takasawa, H. Chinen, T. Ohkawa, E. Maeda, T. Hatano: ISIJ International, 55(2015), 5, 1100.



鷺見芳紀



高林宏之