

Refractaloy 26 型合金と Inconel X 型合金の 時効組織と衝撃破面について*

70633

金 井 良 昭**

Microstructures and Charpy Fracture Surface Characteristics of Aged Refractaloy 26 Type Alloy and Inconel X Type Alloy

Yoshiaki KANAI

Synopsis:

Electron microstructures, precipitates and fracture surface characteristics of Ni-Co-Cr-Fe alloy (Refractaloy 26 type) and Ni-Cr alloy (Inconel X type) for spring at high temperature service are investigated.

These alloys that are optimumly aged in order to get superior properties for spring at high temperature services, are observed for the microstructures, precipitates and fracture surface characteristics with transmission electron microscope and scanning electron microscope. Precipitates, which are the cause of precipitation hardening, are diffracted with X-ray.

The contents of study are as follows;

- (1) Effects of aging on the microstructure and precipitate.
- (2) Relation between the misfit percent of γ' to matrix and the rate of increase in hardness.
- (3) Effect of aging on the size of γ' .
- (4) The measurement of hardness of the γ' and matrix at high temperature.
- (5) Effect of the precipitate on fracture surface characteristics.

(Received Mar. 6, 1970)

1. 緒 言

筆者は今まで高温ばね用に適した超耐熱合金の Ni-Co-Cr-Fe 合金 (Refractaloy 26 type) と Ni-Cr 合金 (Inconel X type) の常温機械的性質と常温から高温までの機械的性質についての研究を行なつた^{1)~4)}。この研究の目的はすぐれた機械的性質をもち常温から約 700°C まで高温ばね用に適した弾性係数・比例限度をもつ材料を得るためであり、またばねに使用された場合折損しにくく大きいたわみのばねの作製ができるように高い靱性をもつた高温ばね用材料を得るための適正な熱処理条件を決定した研究である。

今回の研究は約 700°C まですぐれたばね性能をもつ Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の 2 種類についてばね用に適した熱処理を施したときの組織、生成する析出物と析出硬化現象、析出物と衝撃破面との関係について調査した。

2. 試料および研究方法

研究に用いた試料は 100 kg 高周波誘導式真空溶解炉で溶製した合金を熱間鍛造、圧延した 6 mm ϕ の試片で

その化学成分は Table 1 のとおりである。

2.1 組織と析出物の観察方法

Mo, Ti, Al, Nb を添加した Ni-Co-Cr-Fe 合金や Ni-Cr 合金は結晶粒内に γ' ^{5)~9)}, σ 相⁷⁾, β 相¹⁰⁾ が結晶粒界に $M_{23}C_6$ ^{7)~9)} や η 相の析出物が、また Ti(CN)^{7)~9)} Nb(CN) などの炭窒化物の生成が考えられる。

これらのうち σ 相は Fe-Cr, Co-Cr, Fe-Cr-Mo の正方晶の結晶構造をもつ析出物で、通常結晶粒界や粒内を貫いて厚い板状に析出し、少量の析出でも材料を著しく脆化する³⁵⁾。

β 相は NiAl 化合物で σ 相同様粒界に塊状に析出し靱性をそこねる原因となるが、オーステナイト系ステンレス鋼に析出しやすく¹⁰⁾本研究の成分の合金に析出することは考えられない。 $M_{23}C_6$ は $F_m 3m$ 型の結晶構造をもち、NiCr 合金や Ni-Co-Cr-Fe 合金では $Cr_{23}C_6$ が粒界にセルラー状に不連続に析出し¹¹⁾靱性をそこねる。 γ' は Cu_3Au 型の面心立方格子で基質合金の格子定数と近い格子定数をもち強い整合度があり⁷⁾¹¹⁾¹²⁾、粒内に分散

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和45年3月6日受付

** 三菱製鋼(株)技術研究所

Table 1. Chemical compositions of alloys (%).

Alloy	Ni	Cr	Co	Fe	Mo	Nb	Ti	Al	C	Si	Mn	P	S
Ni-Co-Cr-Fe	37.40	17.87	19.12	18.23	2.94	—	2.62	0.08	0.02	0.72	0.57	0.014	0.009
Ni-Cr	Bal	15.61	—	6.50	—	0.70	2.44	0.47	0.017	0.29	0.48	0.003	0.004

Table 2. Heat treatment of specimens.

Solution treatment	Aging treatment
982°C × 2 hr	649°C × 9 hr 704°C × 944 200 hr 732°C × 944 200 hr 760°C × 9 hr 816°C × 9 hr 871°C × 9 200 hr 899°C × 9 hr
1 200°C × 1 hr	—

Table 3. Heat treatment of specimens for measurement of lattice constant.

Alloy	Solution treatment	Aging treatment	
		Temperature (°C)	Time (hr)
Ni-Co-Cr-Fe	982°C × 2 hr	732	0.5, 1, 2, 4, 9
Ni-Cr	982°C × 2 hr	704	20, 44, 100, 200

Table 4. Heat treatment of specimens for measurement of hardness at high temperature.

Solution treatment	Aging treatment	
	Temperature (°C)	Time (hr)
982°C × 2 hr	704 732 760	9

析出して合金の硬化にあずかる析出物の一つである。Ni₃Tiは稠密六方晶で粒界付近でγ'相から移行¹³⁾して生成し板状か針状に析出する。したがって粒界付近のγ'を消失させることと析出物の形状から時効硬化に不適当な析出物と思われる。炭窒化物たとえばTi(CN)は粒界粒内に比較的大きな角状晶をして分布し融点も高く安定した介在物であり、疲労破壊の起点になりやすく疲労限度を低下させる原因となる¹⁴⁾。

高温ばねとして必要な性能から考えると本研究の材料に生成すると考えられる析出物や介在物のうち、σ相、M₂₃C₆、Ni₃Ti(η相)、Ti(CN)、Nb(CN)などの生成を阻止するまでできるだけすくないほうがよく、またγ'が基質に密に析出することがよいと考えられる。

本研究では高温ばね用に適した溶体化・時効処理を施した場合に生成した組織が適当であるか、またどのような析出物の生成が析出硬化に影響しているかについて調査した。

組織や析出物観察用の試片の熱処理はTable 2に示す溶体化処理と時効処理を施したが、時効処理条件は処理温度の影響と適正処理温度における処理時間の影響を調査するための条件とした。

透過電子顕微鏡組織観察用レプリカはアセチルセルローズ膜を用いたクロムシャドウカーボン法により作製したが、その試片は熱処理を行なった後 conc. HCl 5.2% conc. HNO₃ 10% グリセリン 38% の混合液で約 3 min 腐食を行なった。

析出粒子観察および回折用の抽出レプリカは腐食した試片にカーボンを真空蒸着し 20% 燐酸水溶液中で電流密度 0.1 A/cm² 極間電圧 2.5V の電解腐食により剝離させたカーボン膜に付着した析出物から作製した。析出

物の同定に使用したX線回折用の試片は4% 燐酸水溶液中で電流密度 0.01 A/cm² 極間電圧 3V で電解を行ない沈殿した電解残渣を使用した。

2.2 時効硬化におよぼす析出物の調査

2.1の研究におけるNi-Co-Cr-Fe合金とNi-Cr合金の時効処理組織の観察と析出物の同定の結果、析出硬化にあずかる析出物はγ'相であることが予想された。そこで時効硬化の主因と思われるγ'相の析出現象について調査したその内容は次のとおりである。

- (1) 時効処理条件とγ'析出粒子の大きさとの関係
- (2) 基質とγ'とのミスフィット%と硬さ増加との関係
- (3) 高温硬さにおよぼすγ'の影響

析出物調査試片の熱処理はTable 3, 4のとおりである。

格子定数の測定はX線回折を行なって面指数(111), (200), (311)の面間隔を測定しその平均から求めた。γ'析出粒子の直径は抽出レプリカによつて得た析出物を電子顕微鏡によつて観察し、球状析出物の直径を測定した。高温硬さの測定は熱処理を行なった6mmφの試片の断面を研磨し高温微小硬さ計で測定した。

2.3 析出物と破壊面の観察

焼入したばね鋼の硬さは焼入したままの状態が最も硬

Table 5. Heat treatment of specimens for fracture.

Ni-Co-Cr-Fe alloy		Ni-Cr alloy	
Solution treatment	Aging treatment	Solution treatment	Aging treatment
982°C×2 hr	732°C×9 hr 816°C×9 hr 899°C×200 hr —	982°C×2 hr	649°C×9 hr 704°C×9 hr 871°C×200 hr 899°C×9 hr
1 200°C×1 hr	—	1 200°C×1 hr	—

く、焼もどしを施した場合焼もどし温度が高くなるに従って硬さが低下する。高い弾性限度・伸び・絞りなどは約 315~370°C の焼もどしで得られ、それ以下の温度の焼もどしでは硬いが脆く弾性限度も低い。弾性限度が低いような焼もどしを行なったばね鋼の破壊面は脆性破面で、弾性度が高くばね硬さの性能をもつような焼もどしを行なった場合のばね鋼の破壊面は延性破面である³²⁾。

高温ばね用超耐熱合金も曲げ比例限度や振り比例限度などのばね性能の優劣と破壊面との間には関係があることが予想される。ばね用超耐熱合金の強さは従来の研究結果からわかるように時効処理との間に密接な関係があり、析出物の種類によつてはばね性能を改善する場合と悪化する場合がある。本研究では Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の析出物が破壊面に及ぼす影響を走査電子顕微鏡によつてしらべ、ばね性能に必要な靱性と析出物との関係について考察した。析出物のほか Ti(CN)、Nb(CN) は高温でも安定な介在物であり、約 1 200°C の固相線に近い温度まで加熱しても存在する。これらの析出物の生成・成長・固溶などを考慮して Table 5 の熱処理を施した試片を衝撃破壊し析出物と破壊面との関係を観察した。

3. 研究結果

3.1 組織と析出物

3.1.1 組織

Ni-Co-Cr-Fe 合金の 3 000 倍の組織を Photo. 1 に示す。1 200°C で溶体化処理した組織 (a) は均質な組織であつて末固溶の析出物がみられるが、これらは高温でも安定な正方晶 Ti(CN) である⁹⁾¹¹⁾¹⁵⁾。時効処理したものは処理温度を高くすると析出物は成長する。すなわち 649°C で時効処理した組織 (b) では粒内が一面に異状を呈しなにか微細な相があらわれるかに見えるがまだ明らかでない。732°C で時効処理した試片の組織 (c, d) は粒内に均質に分散した球状析出物¹¹⁾がみられ粒界にも析出物が点在する、粒界析出物は Cr₂₃C₆^{7)~9)16)}で 9hr の処理ではこまかい粒であるが、200hr 処理するとやや

成長し一部セルラー状のものがみられる。816°C×9hr 処理した組織 (e) は粒内の球状析出物がやや凝集成長して大きくなり、816°C×200hr 処理した組織の球状析出物はさらに成長が促進し粒界の Cr₂₃C₆ も塊状になりつつある。899°C で長時間処理した組織 (g, h) は粒界付近に析出物が観察され、その周辺の球状析出物は消失している。これは球状析出物が Ni₃(Al, Ti) の Cu₃Au 型面心立方格子 γ' であつて、高温で長時間処理すると Ni₃Ti の板状 η 相に遷移したためである⁶⁾。Ni-Co-Cr-Fe 合金では Al 添加量が少ないため Ni-Cr 鋼にみられるような β 相¹⁷⁾が観察されなかつた。

Ni-Cr 合金の 3 000 倍の組織を Photo. 2 に示す。1 200°C で溶体化処理したものの組織 (a) は末固溶の Ti(CN) または Nb(CN)¹¹⁾がみられ基質は均質な組織である。649°C で時効処理した組織 (b, c, d) は 9hr の処理では基質の変化は明りように観察されず、200hr 処理で基質に微細な析出物が密に分散したように見られ粒界にはセルラー状の Cr₂₃C₆ があり、末固溶の炭窒化物も観察される。704°C 処理の組織 (e, f) では粒界の Cr₂₃C₆ がセルラー状から大きい粒状になり、200hr 処理では塊状に成長し、基質中の球状析出物の分散も明りように観察されるようになる。871°C で処理した組織 (g) は粒内の球状析出物が凝集粗大化し約 1 000~1 500 Å のものがみられ、分布も粗くなる。871°C で長時間処理した組織 (h) は板状の析出物が生成しその周辺の球状析出物は消失している。これは γ' が Ni₃Ti の η 相に遷移したためである¹²⁾¹³⁾¹⁵⁾。

3.1.2 析出物

Photo. 3 は Ni-Co-Cr-Fe 合金から Photo. 4 は Ni-Cr 合金から抽出レプリカ法により抽出した析出物を電子顕微鏡で観察したものである。抽出レプリカの析出粒子は抽出するとき粒子の位置がかたより真の分布状態をみることができないが析出物の形状・大きさを知ることができる。

Ni-Co-Cr-Fe 合金の球状析出物は、微細なものから 1 500 Å のものまでがあるが、時効処理温度が高いと大

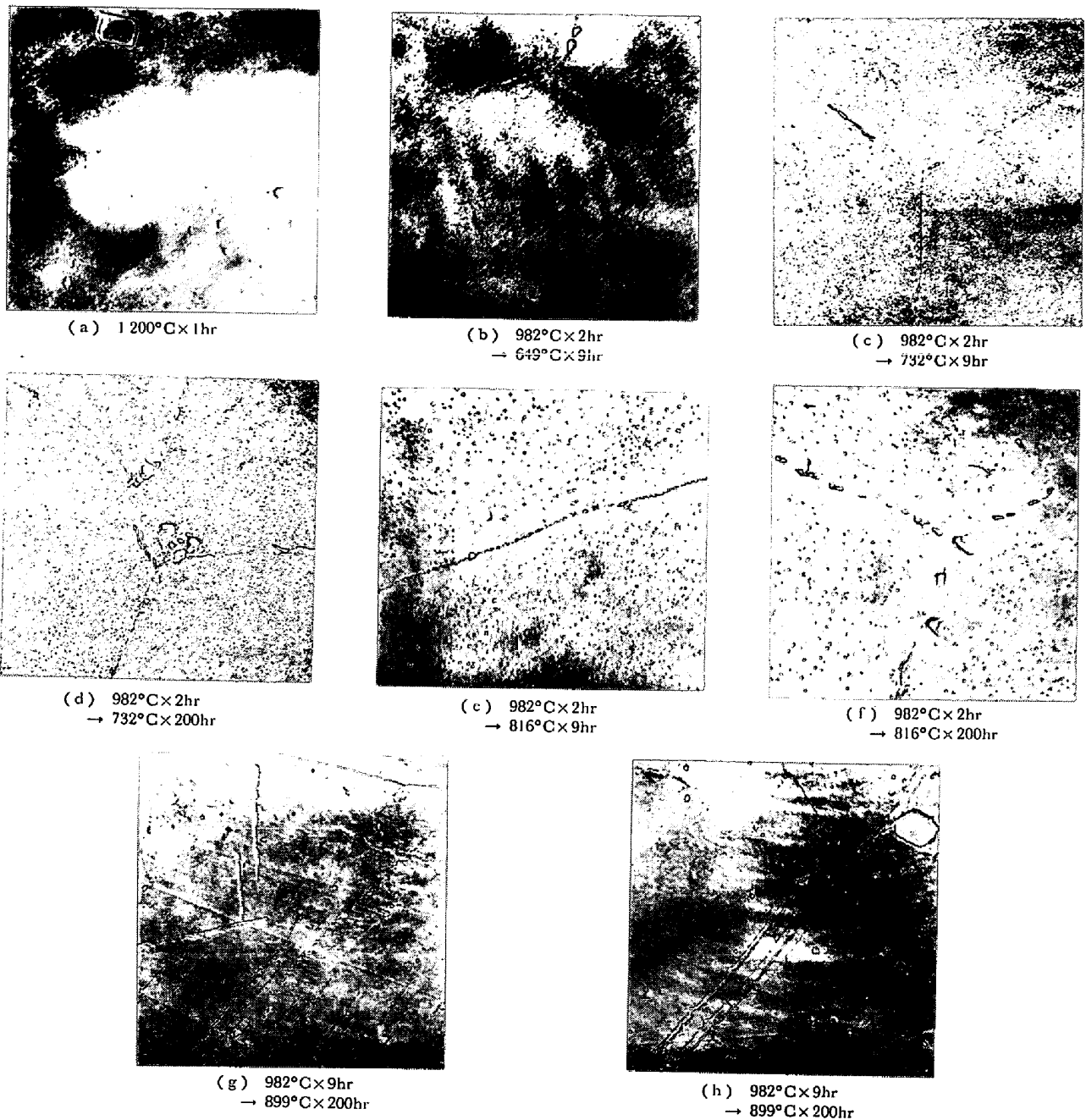


Photo. 1. Microstructures of Ni-Co-Cr-Fe alloy solution and aging treated. $\times 3000$ (6/7)

きくなる。899°Cで時効処理したものは粒界に大きな板状の析出物がみられ、その周辺に球状析出物は観察されない。

Ni-Cr 合金では 649°C の時効処理で粒界にセルラー状の不連続析出物がみられ、時効処理温度が高くなると塊状の析出物に変化している。粒内の球状析出物は時効処理温度が高くなると次第に成長し 704°C 処理で約 100 Å の大きさのものが 871°C 処理では約 1000 Å までに成長している。

Ni-Co-Cr-Fe 合金を 732°C \times 9hr, Ni-Cr 合金を 704°C \times 44hr 時効処理した試片から得た抽出レプリカの球

Table 6. Lattice distance of precipitates with diffraction of X-rays (Å).

Lattice plane	Ni-Co-Cr-Fe alloy	Ni-Cr alloy
(111)	2.074	2.07
(200)	1.799	1.799
(220)	1.265	1.265
(311)	1.078	1.078

状析出物を X 線回折により得た格子面間隔は Table 6 のとおりである。

X 線回折の結果粒内の球状析出物は格子定数約 3.58 Å の Cu₃Au 型の面心立方格子型金属間化合物¹⁰⁾であるこ

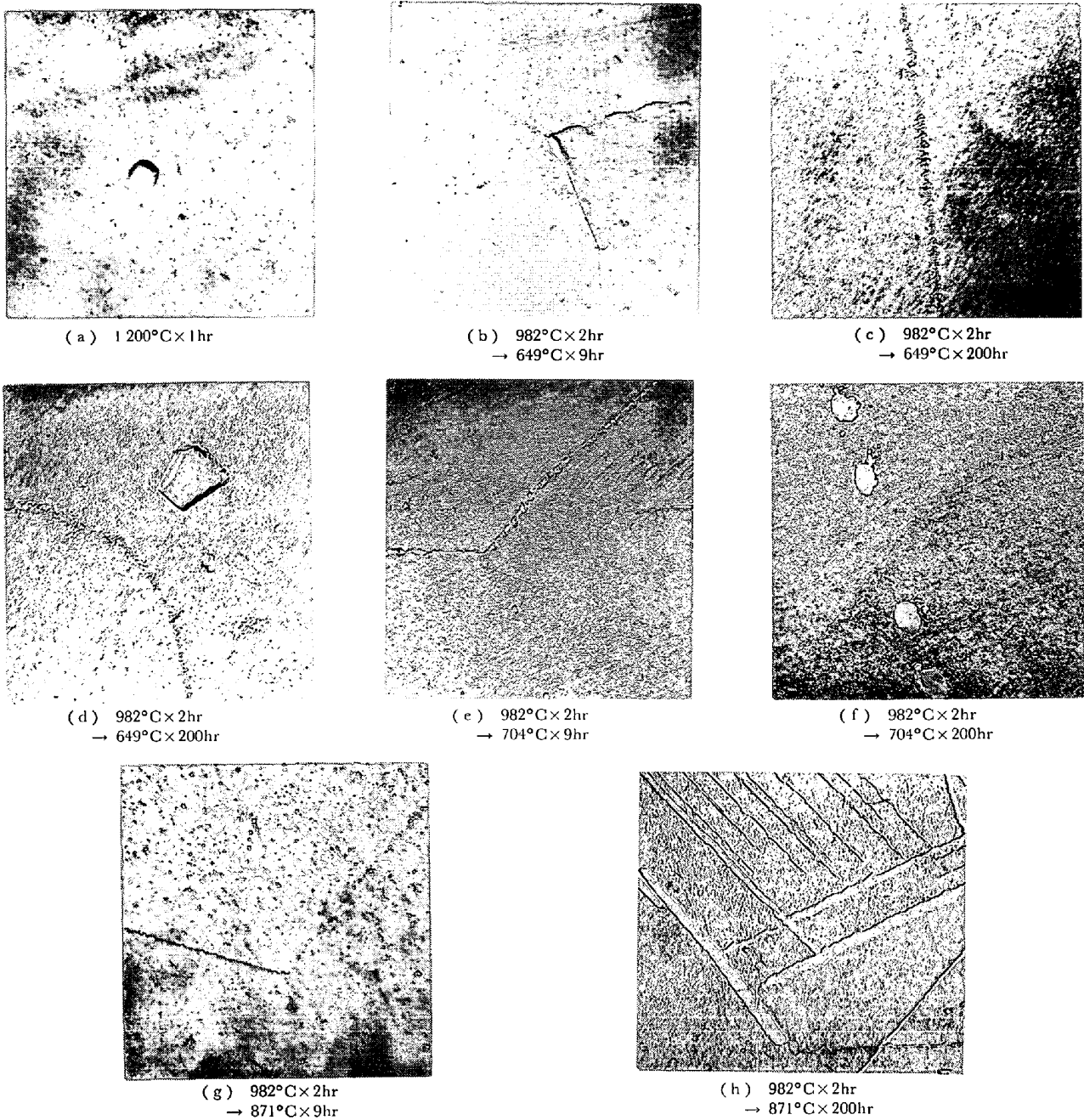


Photo. 2. Microstructures of Ni-Cr alloy solution and aging treated. ×3000 (6/7)

とがわかる。

Photo. 5 は Ni-Co-Cr-Fe 合金を 732°C×200hr 時効処理後電解抽出した残渣の X 線回折結果で、Photo. 6 は Ni-Cr 合金を 704°C×200hr, 816°C×9hr, 871°C×9hr 時効処理した試片から電解抽出した析出物の X 線回折結果である。

X 線回折の結果 Ni-Co-Cr-Fe 合金では相対強度 100, 70, 60, 40 面間隔 2.074 Å, 1.799 Å, 1.265 Å, 2.547 Å の面指数(111), (200), (311), (110) の回折線が観察された。Ni-Co-Cr-Fe 合金の場合すぐれたばね性能がえられる適正時効処理温度732°Cで処理したものの粒内析

出物は Cu₃Au 型 Ni₃(Al, Ti) であることがわかった。

Ni-Cr 合金の電解抽出析出物を回折した結果、704, 816, 871°C の時効処理をした試片の析出物はどれも面間隔 2.074 Å, 1.799 Å, 1.265 Å の面指数(111), (200), (311) が観察された。Ni-Cr 合金の場合もすぐれたばね性能がみられる 704°C の時効処理によつて得られる析出物は Cu₃Au 型の面心立方格子型 Ni₃(Al, Ti) であることが判明した。

3.2 析出硬化におよぼす γ' の影響

3.2.1 γ' 粒子の大きさ

Ni-Co-Cr-Fe 合金を 732°C で、Ni-Cr 合金を 704°C

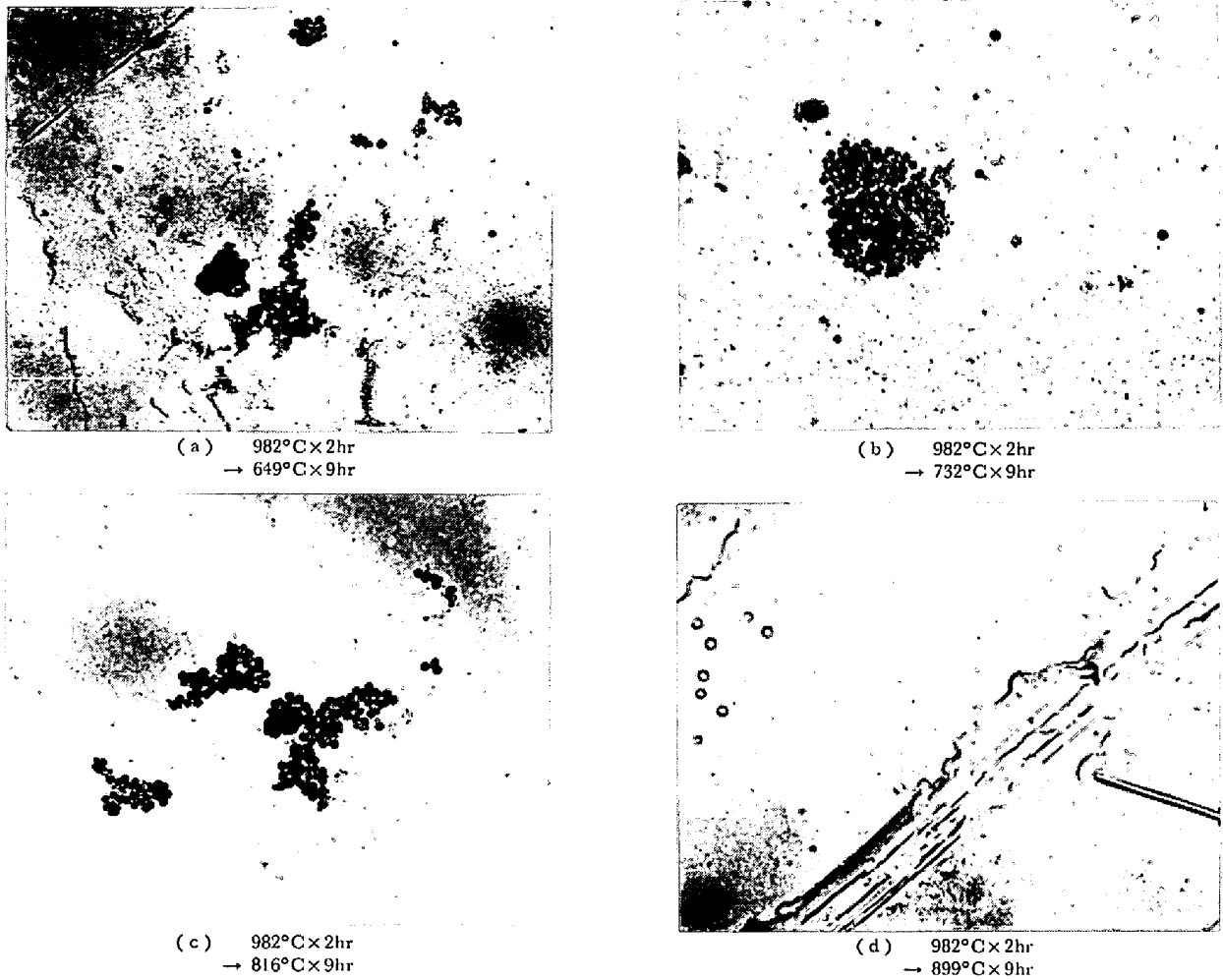


Photo. 3. Microstructures of precipitates extracted from Ni-Co-Cr-Fe alloy. ×15 000 (6/7)

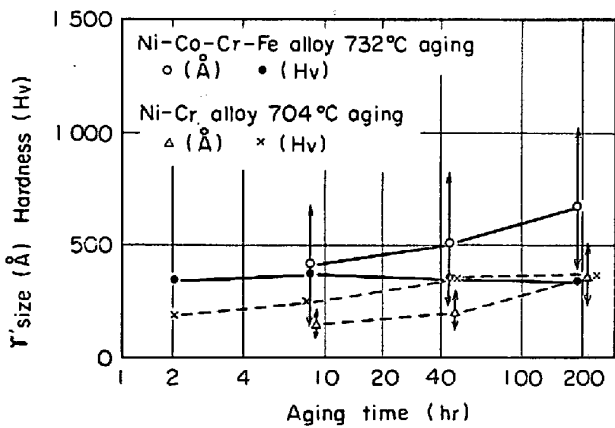


Fig. 1. Effects of the aging time on the hardness and γ' size.

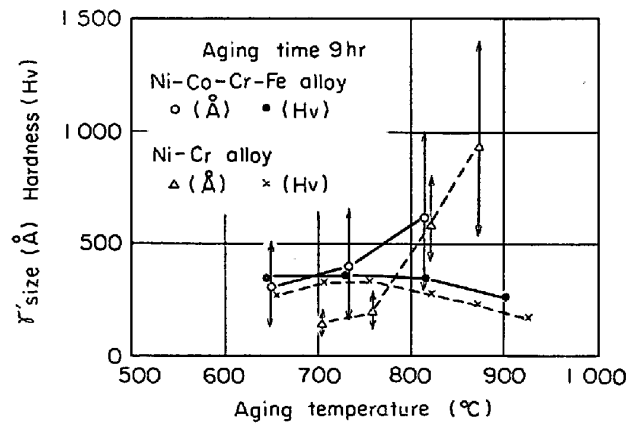
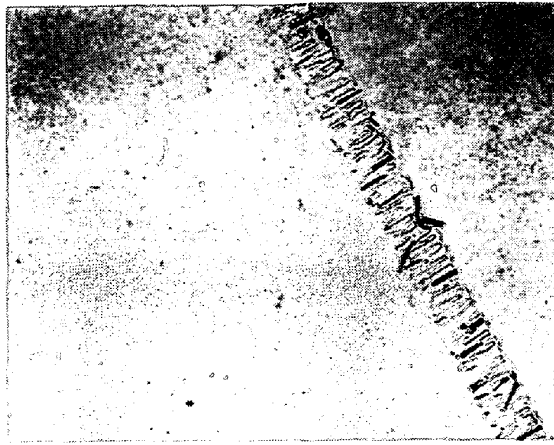


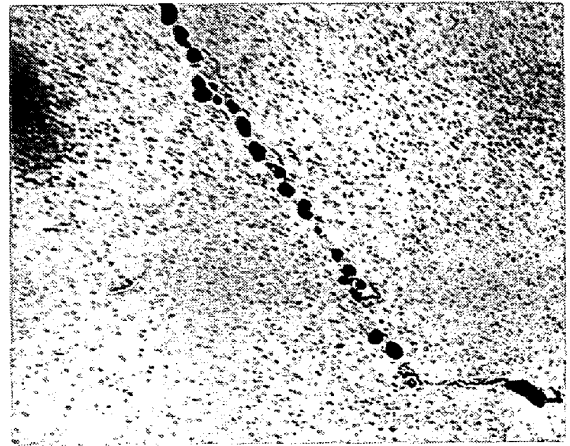
Fig. 2. Effects of the aging temperature on the hardness and γ' size.

で時効処理した場合の γ' 粒子の直径は Fig. 1 に示すように時効処理時間の延長とともに大きくなる。最高の硬さになるときの時効処理時間は Ni-Co-Cr-Fe 合金で 9 hr であり、そのときの γ' の大きさは 150~650 Å 平均約 400 Å である。Ni-Cr 合金の時効処理時間は 44hr で、そのときの γ' の直径は 100~300 Å である。

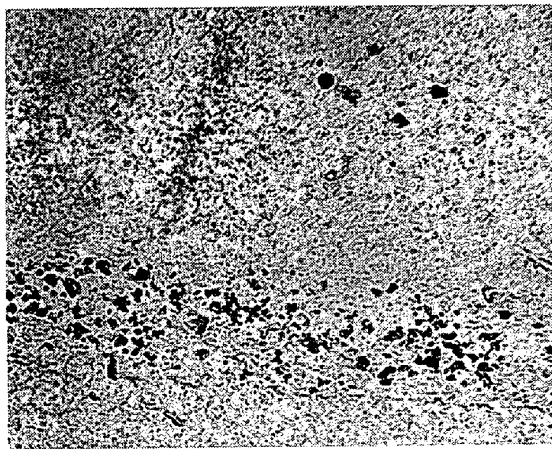
時効処理温度を変え処理時間を 9hr 一定にしたときの Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の γ' 粒子の直径を Fig. 2 に示す。 γ' 粒子の大きさは時効処理温度が高くなると大きくなり、最高硬さになるときの処理温度は Ni-Co-Cr-Fe 合金の場合 732°C で、そのときの γ' の直径は平均約 400 Å である。Ni-Cr 合金が最高硬さにな



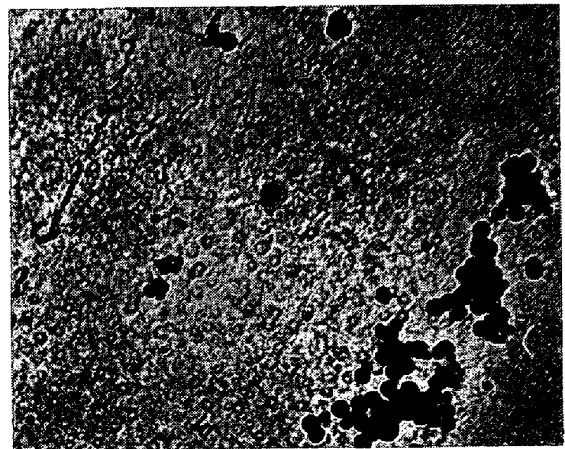
(a) 982°C×2hr
→ 649°C×9hr



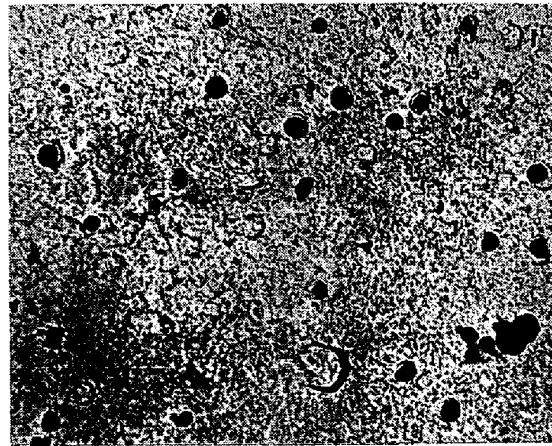
(b) 982°C×2hr
→ 704°C×9hr



(c) 982°C×2hr
→ 760°C×9hr



(d) 982°C×2hr
→ 816°C×9hr



(e) 982°C×2hr
→ 871°C×9hr

Photo. 4. Microstructures of precipitates extracted from Ni-Cr alloy. ×25 000 (6/7)

る処理温度は 704°C でそのときの γ' の直径は約 100~300 Å である。

最高硬さが得られるときの γ' の直径は Ni-Co-Cr-Fe 合金で約 200~600 Å, Ni-Cr 合金で 100~300 Å であり, 電子顕微鏡組織の調査でわかったように均質に分散している。 γ' 粒子の直径が上記の大きさ以上に大きいと

きは両合金とも硬さの最高値をこえ, 時効処理による硬さ増加率も減少する。

3.2.2 基質と γ' のミスフィット % と硬さ増加率との関係

Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の時効処理時間と格子定数との関係を Fig. 3 に示す。格子定数をきめるた

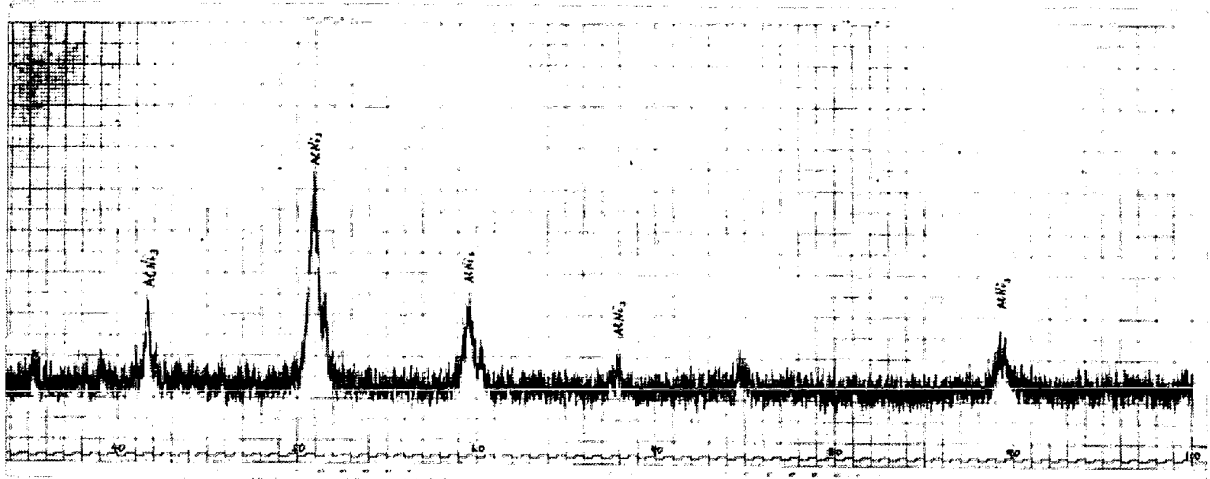


Photo. 5. X-ray diffraction pattern of precipitate extracted from Ni-Co-Cr-Fe alloy solution and aging treated. (982°C × 2hr → 732°C × 200hr)

めの面間隔の測定は (111), (200) 面については半価幅からピーク位置を決定し, (220), (311) 面については最小二乗法により回折図を $y=ax^2+bx+c$ にあてはめピーク位置を決めて面間隔を測定し, 各測定の結果を平均して格子定数を決定した. 測定の結果合金の格子定数は連続的に変化している.

電解抽出から得た γ' の格子定数 (111), (200), (311) 面について測定した平均値は Ni-Co-Cr-Fe 合金の γ' が 3.588 Å, Ni-Cr 合金の γ' が 3.585 Å である. γ' の格子定数と合金の格子定数との差を求めた結果が Fig. 3 のミスフィット % である. R. E. WILE や N. E. ROGEN らは 760°C で 40~148hr, 816°C で 1~27hr, 871°C で 5~11hr の時効処理をしたときのミスフィット % は 0.5~0.6% であるとのべている¹²⁾²¹⁾.

時効処理による硬さ増加率とミスフィット % との関係を図 4 に示す. 硬さが最高値に達するまでの時効処理ではミスフィット % と硬さ増加率との間には相関性があるが, 硬さの最高値をこえた場合すなわち過時効の場合はミスフィット % が大きいにもかかわらず硬さ増加率はすくない.

3.2.3 γ' と基質合金の高温硬さ

Ni₃Al と同成分の Ni-Al 合金の試片を作製し Table 4 の熱処理後高温硬さを測定した結果を図 5 に示す. Ni₃Al の硬さは熱処理条件に関係なく常温で約 Hv 350 の硬さで試験温度が上昇しても約 700°C まで常温の硬さを維持している. さらに高い温度の硬さは J. H. WESTBROOK によれば 800°C で Hv 300, 900°C で Hv 270 あり温度上昇による硬さの減少は少ない¹⁵⁾.

合金の高温硬さを Fig. 6, 7 に示す. 溶体化処理のみ

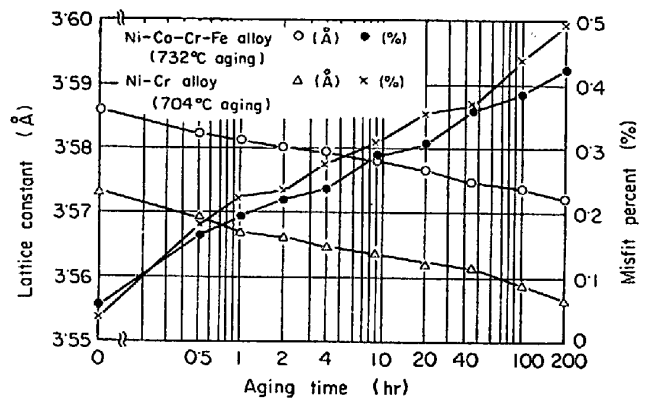


Fig. 3. Effects of the aging treatment on the lattice constant and misfit percent.

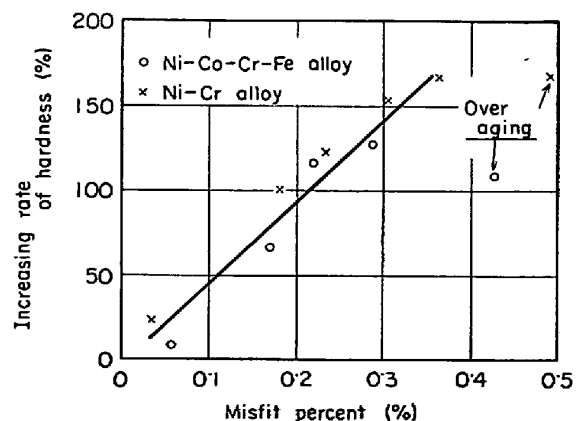


Fig. 4. Relation between increasing rate of hardness and misfit percent.

を施した Ni-Co-Cr-Fe 合金の硬さは常温で Hv 200 であり, 昇温すると次第にやわらかくなる. 600°C で再び Hv 200 になるのは昇温と測定中に析出硬化するためと

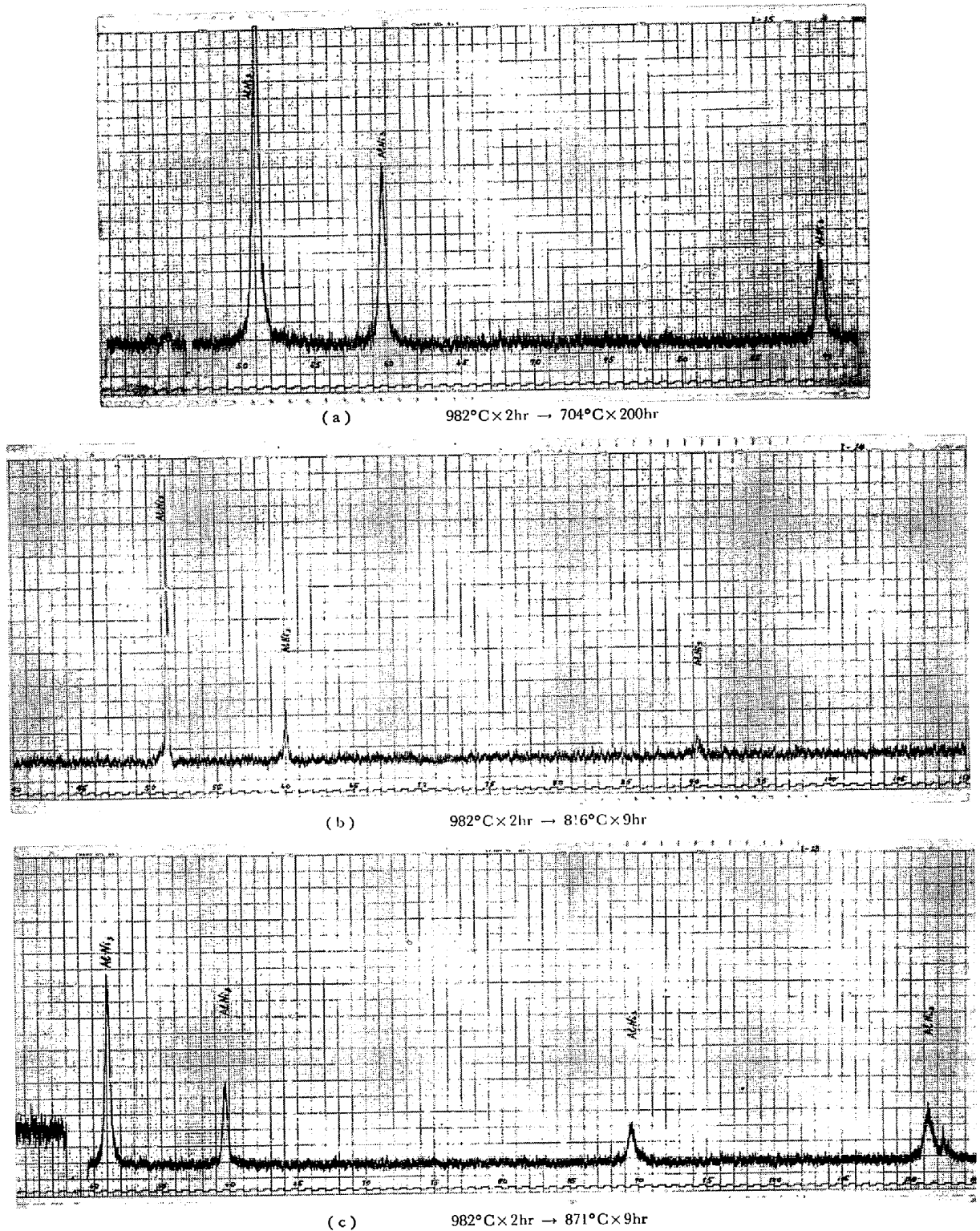


Photo. 6. X-ray diffraction patterns of precipitates extracted from Ni-Co-Cr-Fe alloy solution and aging treated.

考えられる。

732°C×9hr のばね用適正時効処理を施した Ni-Co-Cr-Fe 合金は常温で Hv 400 の硬さで、昇温するとやや低くなるが 300~600°C の間では全く減少しない。これは粒内に析出した γ' が高温硬さを維持するためと思

われる。溶体化処理を行なった Ni-Cr 合金の硬さは昇温とともに次第に減少する。600~700°C でやや硬くなるのは測定中 γ' が析出するためである。704°C×9hr の時効処理を行なったものは昇温とともにゆるやかに硬さが減少するが約 800°C までは Hv 300 を維持してい

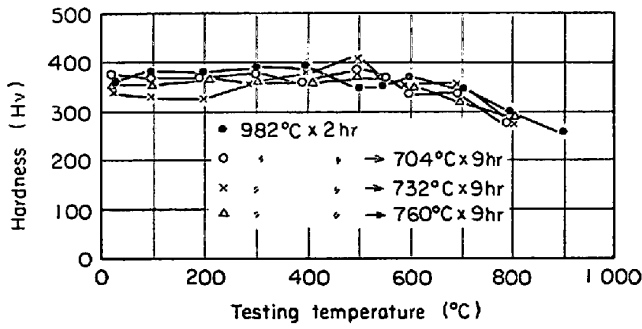


Fig. 5. Hardness of Ni₃Al at high temperature.

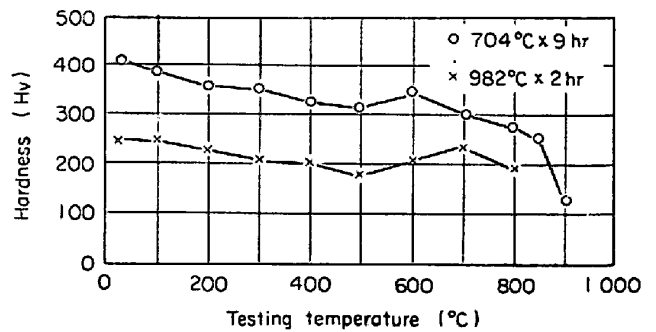


Fig. 7. Hardness of Ni-Cr alloy at high temperature.

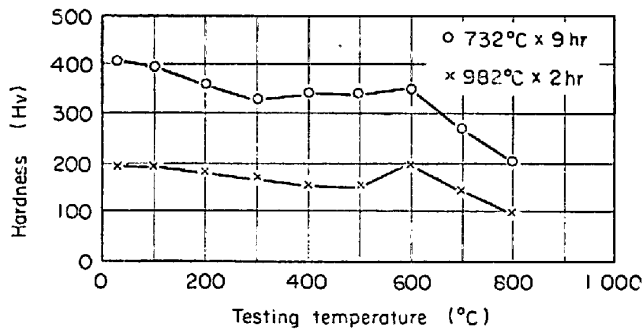


Fig. 6. Hardness of Ni-Co-Cr-Fe alloy at high temperature.

る。

3.3 析出物と破壊面

元来破壊面には脆性破面と靱性破面とがある³³⁾。脆性破面には結晶粒内破壊した劈開破面と結晶粒界破壊した粒界破面とがある。靱性破面には結晶粒内のせん断破壊がありすなわち塑性変形し延性破壊したディンプルパターンである³⁴⁾。

3.3.1 Ni-Co-Cr-Fe 合金の析出物と破壊面

Ni-Co-Cr-Fe 合金を 732°C で時効処理した場合の組織は γ' が密に分散した γ 相でその破壊面は Photo. 7(a)

のようであり、全面延伸したディンプルパターンである。816°C の時効処理をした場合の析出物は粗大化した γ' と $Cr_{23}C_6$ であり、この場合の破壊面も Photo. 7(b) のように全面ディンプルパターンである。

899°C × 200hr の長時間時効処理を施すと γ' は η 相に遷移し破壊面は Photo. 7(c) のようであつて、ほとんど全面 η 相が核となつて作られた層状の破壊面でもはや円形または延伸したディンプルパターンはみられない。また一部には炭窒化物と思われる介在物が脆性破壊したものがみられマイクロボイドの発生を促進している。

1200°C で溶体化処理したものは Photo. 7(d) のような破壊面で γ' 、 $Cr_{23}C_6$ 、 η 相などは固溶しより靱性になるため、ディンプルも比較的大きく伸延されている。また大きなディンプルの低部には未固溶の Ti(CN) がみられマイクロボイドの核になっている。

3.3.2 Ni-Cr 合金の析出物と破壊面

649°C で時効処理した Ni-Cr 合金の破壊面は写真 8(a) のように全面ディンプルパターンの破壊面である。704°C で時効処

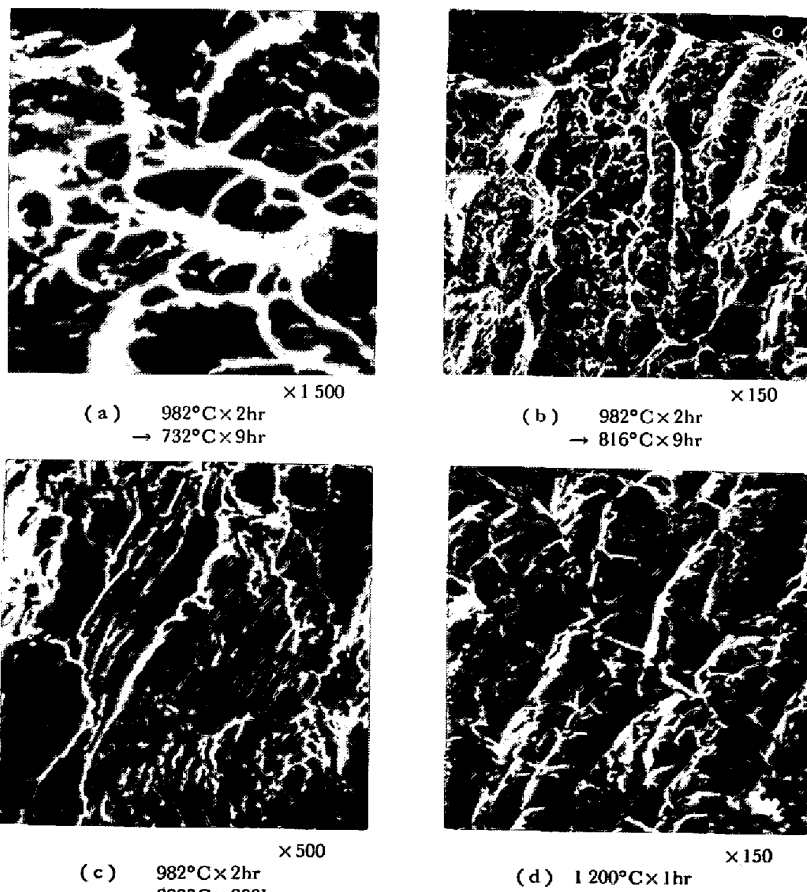


Photo. 7. Fractographs of Ni-Co-Cr-Fe alloy with scanning electron microscope. (4/5)

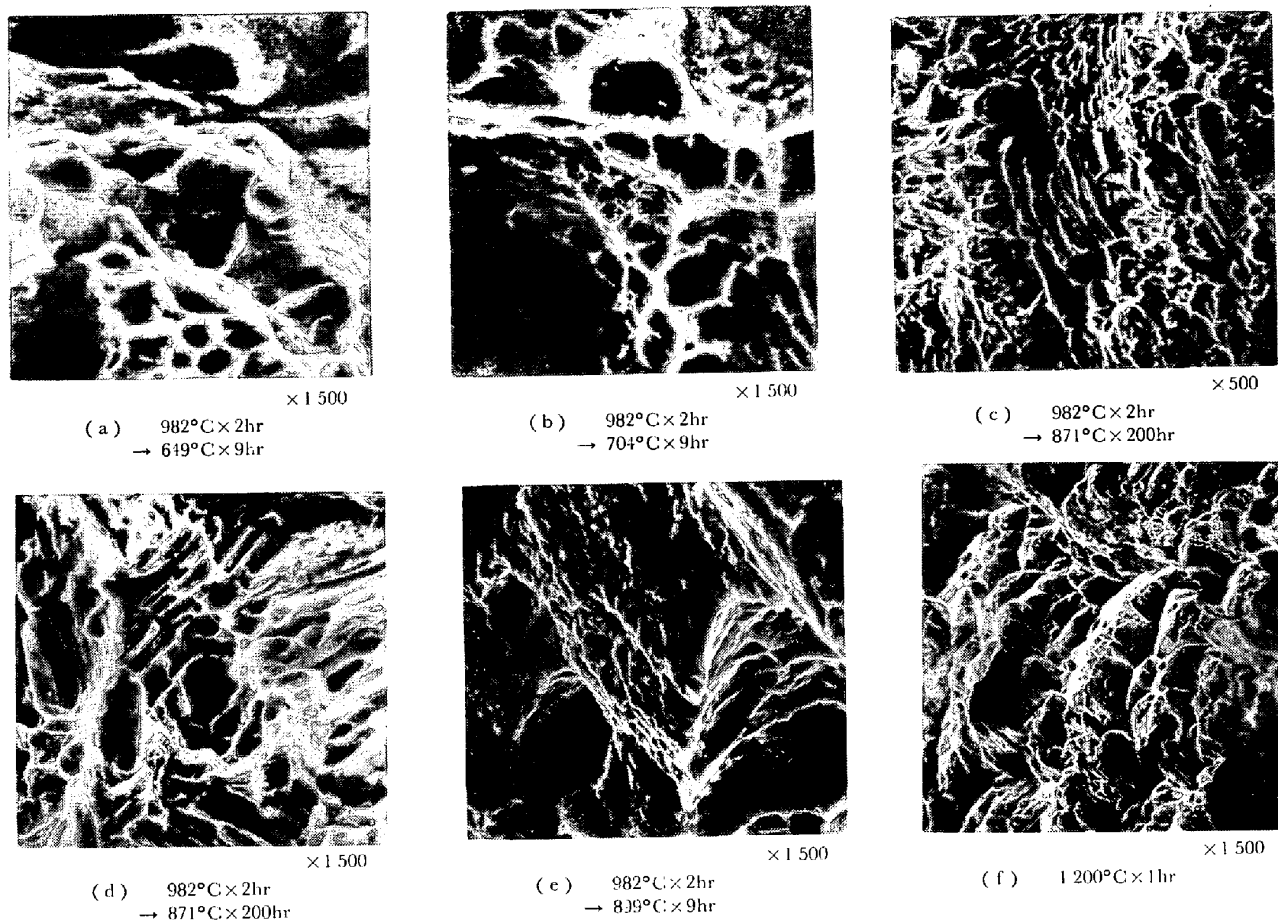


Photo. 8. Fractographs of Ni-Cr alloy with scanning electron microscope. (4/5)

理したものは Photo. 8(b) のように破壊面は伸延されたディンプルパターンで、伸びたディンプルのふちは消え隣接のディンプルと合体して大きなディンプルを形成している。ディンプルの側壁には塑性変形したスリップバンドがみられる。649~704°C で時効処理した場合の析出物 γ' は直径約 100~200 Å の面心立方格子の球状析出物で基質との整合度が強く基質に含まれたまま延性破壊したものと思われる。

871°C で長時間時効処理したものの破壊面は Photo. 8(c), (d) のような様相で層状の破壊面で全面おおわれている。これは Ni_3Ti の周辺に発生したマイクロボイドが成長し破壊したため層状破壊面となつたものと思われる。この模様はラメラパーライトの針状セメントイトによつて生成した層状破壊面と類似している³⁴⁾。

899°C × 9hr の時効処理をしたものの破壊面は Photo. 8(e) のように伸延したディンプルがいくつか合体して大きなディンプルに成長し、この場合 Cr_{23}C_6 は固溶し約 1000 Å 以上に粗大化した γ' が核になつて生成した微少なディンプルが大きなディンプルの壁に無数に散在している。この分散は透過電子顕微鏡で観察した γ' の分散とはほぼ対応している。

1000 Å 以上に成長した γ' は基質との整合度が 100~500 Å の γ' より悪くマイクロボイドの核を形成しやすくなつたものと思われる。これは比較的大きくなつた球状炭化物が核となつて微少ディンプルが形成された炭素鋼の延性破面と類似している³⁴⁾。1200°C で溶体化処理を行なうと γ' も Cr_{23}C_6 も固溶された組織でその破壊面は Photo. 8(f) のように全面延性破壊をしている。

4. 考 察

4.1 組織と析出物

Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の組織中にあらわれる析出物は粒内に $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ の γ' ^{7)~9)95)}, Ni_3Ti の η 相¹³⁾¹⁵⁾があり粒界に主としてセルラー状または塊状の析出物 Cr_{23}C_6 ¹¹⁾¹⁵⁾がある。また溶体化処理しても未固溶な $\text{Ti}(\text{CN})$, $\text{Nb}(\text{CN})$ などの炭窒化物があらゆる時効処理条件のもとで観察される。

時効処理効果が大きく最も析出硬化したときの時効処理温度は 700~730°C^{1)~4)}であつてこの場合の組織は粒内に微細な球状析出物 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ が密に分散し、粒界の析出物 Cr_{23}C_6 もまた塊状に成長せずこまかい粒状である。900°C 近くの高温で長時間処理すると板状の析出

物が粒界付近から生成する。

析出物による合金の歪の大きさは、基質と整合な析出物であつて、その形状が球状析出物のとき最も大きく、析出物の長径と短径の比が大きくなるに従つて低くなる²⁰⁾。したがつて析出物の形状、分布、量から考察すると析出硬化の主因は粒内に密に分散した微細な球状析出物であると考えられる。

Ni₃Al 中の Al と置換しうるものに Ti があるが、本研究の Ni-Co-Cr-Fe 合金で Ti/Al の比が 33, Ni-Cr 合金で Ti/Al が 5.2 のように大きい場合 Ti は γ' 中に固溶し、Ni₃Al \rightarrow Ni₃(Al, Ti) \rightarrow Ni₃Ti と次第に遷移する。Ni₃Ti は稠密六方晶で Ni 合金中での析出速度はおそく針状または板状晶となり時効処理による析出硬化はあまりない^{6),13),20)}。本研究の Ni-Co-Cr-Fe 合金は 899°C, Ni-Cr 合金は 871°C の高い温度での長時間時効処理で始めて針状または板状晶として観察される。

MOTT-NABARRO らは球状析出物が生成したときは最もひずみが大きく板状析出物のようにへん平状のときは歪エネルギーは最小になるとのべている²⁰⁾。本研究の合金のような場合 Ni₃Ti の針状・板状析出物による析出硬化は少なく、 γ' の球状析出物による析出硬化が時効硬化の主因となつている。

4.2 析出硬化と γ'

4.2.1 γ' 粒子の大きさ

本研究で最高硬さを得るときの γ' 粒子の直径は Ni-Co-Cr-Fe 合金の場合 200~600 Å であり、Ni-Cr 合金の場合 100~300 Å である。Ni-Cr 合金の γ' 粒子の直径は N. E. ROGEN らの実験とほぼ一致する^{21),22)}。また N. E. ROGEN によると 600 Å で一時的に成長が停止するといわれており^{21),23)}、600 Å 以上では過時効となる。最適な γ' 粒子の大きさが得られる時効処理条件は Ni-Co-Cr-Fe 合金の場合 732°C × 9hr, Ni-Cr 合金の場合 704°C × 44hr であり、 γ' 粒子の分散も密である。

また組織観察結果でもわかるように、Ni-Co-Cr-Fe 合金の場合 732°C より高い 816°C の処理では γ' は粗大化し分散も不均質で密度も粗くなる。

4.2.2 ミスフィット % と硬さ増加率

時効処理時間の変化に対して格子定数は連続的に変化し結晶内の析出は連続的である²⁴⁾。

基質と析出相 γ' との格子定数の差であるミスフィット % は時効処理条件によつて変化し、合金の析出硬化の程度に影響する^{17),22),25)~27)}。すなわち基質と析出相との格子定数の差に相当するパーガースペクトルをもつたミスフィット転位がのこり析出硬化をおこす²⁵⁾。また同じ分散度の析出相でも整合度の高い析出相のほうが合金

強さを大きくする²⁷⁾。本研究の合金のように整合度が大きくミスフィット % が 0.4% 以下のように 0 に近い状態の場合のミスフィット % とかさ増加率との関係を見るとミスフィット % が 0.3% まで相関的である。ミスフィット % が 0.4~0.5% まで増加すると硬さ増加率はやや減少する。このような場合は γ' 粒子が粗大化するか凝集するような時効処理を施したときでいわゆる過時効をおこしたときである。N. E. ROGEN や N. J. GRANT らが Inconel X 合金に時効処理したときのミスフィット % は 0.6~0.85%^{21),26)} であるが、この場合の時効処理条件はすでに最高硬さを得る処理条件よりも高温で長時間処理になつている。すなわちミスフィット % が 0.4% よりも低く整合度が高い場合はある程度のミスフィット % があるほうが硬さ増加率も大きい。

4.2.3 高温硬さにおよぼす γ' の影響

γ' の硬さは他の析出物と比べて比較的やわらかく、Cr₂₃C₆ は約 1000 kg/mm², Ni₃Ti は約 500 kg/mm² の硬さがあるが、 γ' は約 200 kg/mm² である^{15),28),30)}。

Ni₃Al の高温硬さの測定の結果、 γ' は高温でも硬さが減少せず約 700°C まで Hv 350 の硬さを維持し、800°C でも Hv 300 の硬さがある¹⁵⁾。S. M. COPLEY は γ' の降伏強さは温度とともに増加し γ' [001] では 846°C で最大となり、 γ' [011] では 760°C で、 γ' [111] は 649°C で最大の降伏強さになるとのべている³⁰⁾。

本研究の合金の結晶粒内に均質に分散した析出物のこのような高温特性は、Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の高温強さを維持している主因と考えられる。

Cr₂₃C₆ と Ni₃Ti の高温硬さ¹⁵⁾は温度上昇とともに急に減少し Ni₃Ti は 600~700°C で約 300 kg/mm² にまで軟化する。最高硬さがえられる時効処理を施した場合 Cr₂₃C₆ は粒界析出のみで僅少であり、Ni₃Ti は生成しない。Ni₃Ti は高温長時間時効の場合のみ生成し γ' を消失させる。したがつて Cr₂₃C₆ や Ni₃Ti はばね用適正時効処理を施した Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の高温強さを維持する主因とは考えられない。

4.3 析出物と破壊面

析出物と破壊面との関係を見ると、Cr₂₃C₆ や η 相のように基質と不整合なものはマイクロボイドの核となりやすく、また析出物自体が脆性破壊しやすい Ti(CN), Nb(CN) などはクラックの核をつくりやすい。したがつてこれらの析出物は材料の靱性を阻害しやすくまた疲労限度を低くする。

η 相は基質と不整合なためその周辺で破壊しやすく、破壊面はほとんど全面層状であり、ディンプルがなくなる。 η 相が存在すると γ' による粒内の強化が十分生か

されなくなる³⁶⁾。凝集粗大化した γ' は基質との整合度がやや悪くなりマイクロボイドの核となつて微細なディンプルを形成している。

5. 結 言

本合金の組織、析出物、破壊面を観察した結果はつぎのようである。

(1) Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の粒内析出物は Cu_3Au 型の面心立方格子型球状析出物 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ で 649~704°C 以上で析出し、処理温度が高いと成長し粗大化する。

高温で長時間時効処理すると $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ は稠密六方格子型板状の η 相 Ni_3Ti に遷移する。

粒界析出物は粒状またはセルラー状の Cr_{23}C_6 で処理温度が高くなると塊状に成長する。

(2) 時効処理によつて析出硬化する主因は粒内の球状析出物 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ が微細に密に分散したことによる。

(3) $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ の析出粒子の直径は最高硬さに対して適正な大きさがあり、Ni-Co-Cr-Fe 合金では 200~600 Å, Ni-Cr 合金では 100~300 Å である。

(4) 基質と $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ との整合度は高くミスフィット % が 0.4% 以下のような微細な $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ が析出した場合ミスフィット % は硬さ増加率と相関的である。

(5) γ' の高温硬さは約 800°C まであまり減少しない、本研究の合金の高温強さは γ' の析出粒子の特性による。

(6) η 相のように整合度の悪い析出物や、析出物自体が脆性破壊しやすい $\text{Ti}(\text{CN})$ や $\text{Nb}(\text{CN})$ などは破壊の核となりやすく、ばね性能に必要な靱性を阻害する。

本研究における高温ばね用 Ni-Co-Cr-Fe 合金と Ni-Cr 合金の組織、析出物、破壊面について調査した結果、これらの材料の高温ばね性能^{1)~7)}と組織や析出物との関係があきらかになつた。

文 献

- 1) 金井: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 617, p. 619
- 2) 金井: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1577
- 3) 金井: 鉄と鋼, 50 (1964) 10, p. 1457
- 4) 金井: 鉄と鋼, 52 (1966) 5, p. 854
- 5) A. TAYLOR and R. W. FLOYD: J. Inst. Metals, 81 (1952~53) p. 451
- 6) A. TAYLOR: J. Metals, Oct. (1956) p. 1356
- 7) 加藤: 鉄と鋼, 47 (1961) 12, p. 1697
- 8) 小柴: 鉄と鋼, 47 (1961) 14, p. 1911
- 9) 小柴: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 413
- 10) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 199 (1961) 10, p. 153
- 11) W. C. HAGEL and H. J. BEATTIE: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 12, p. 967
- 12) R. F. WILE and N. J. GRANT: J. Metals, (1957) 7, p. 865
- 13) A. TAYLOR and R. W. FLOYD: J. Inst. Metals, 81 (1952~53) p. 25
- 14) 内山: ばね (1959) p. 11, p. 31~57, p. 63
- 15) J. H. WESTBROOK: J. Metals, (1957) 7, p. 898
- 16) C. T. SIMS: J. Metals, 18 (1966) p. 1119
- 17) K. J. IRVINE, R. T. LLEWELLYN and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 199 (1961) 10, p. 153
- 18) C. C. CLARK and J. S. IWANSKI: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 8, p. 648
- 19) A. TAYLOR: J. Metals, 9 (1957) p. 72
- 20) 幸田: 金属物理学序論, (1964) 5, p. 416~418
- 21) N. E. ROGEN and N. J. GRANT: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) 2, p. 180
- 22) 加藤: 鉄と鋼, 47 (1961) 10, p. 1473
- 23) W. C. BIGELOW, J. A. AMY and L. D. BROCKWAY: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 543
- 24) 仁田: X線結晶学, 上 (1956), p. 336
- 25) J. R. MIHALISIN and R. F. DECKER: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) 6, p. 507
- 26) R. NORDHEIN and N. J. GRANT: J. Metals, (1954) 2, p. 211
- 27) 今井: 日本金属学会会報, 1 (1962) 7, p. 469
- 28) 幸田: 格子欠陥と金属の機械的性質, (1967) 11, p. 236~245
- 29) R. W. GUARD and J. H. WESTBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959) 10, p. 807
- 30) S. M. COPLEY and B. H. KEAR: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) p. 977
- 31) 加藤: 鉄と鋼, 47 (1961) 12, p. 1697
- 32) H. MUIR, B. L. AVERBACH, and M. COHEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 47 (1955) p. 380
- 33) 横堀: 金属材料の強度と破壊, (1964) p. 163
- 34) Y. KANAI and K. UCHIBORI: Proceeding of the 2nd Annual Scanning Electron Microscope Symposium, May (1969) p. 319
- 35) H. J. BEATTIE and H. C. HAGEL: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 2, p. 277
- 36) R. F. DECKER and I. W. FREEMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) p. 277
- 37) 加藤: 鉄と鋼, 47 (1961) 12, p. 1697