

ニッケル基合金に析出した γ' および γ'' 相の成長

草開清志*・王 理*²・大岡耕之*・山田廣一*³

The Growth of γ' and γ'' Precipitates in Nickel-base Superalloys

Kiyoshi KUSABIRAKI, Li WANG, Takayuki OOKA and Kouichi YAMADA

Synopsis:

The nucleation and growth behaviours of spherical ordered γ' ($L1_2$)-phase and disc-shaped ordered γ'' (DO_{22})-phase precipitates in Inconel 718 have been investigated mainly by micro-Vickers hardness test and transmission electron microscopy.

In this study Inconel 718 type alloy (718) and its modified Ni-base alloy (718M) were compared.

The hardness of 718 and 718M aged in various conditions closely related to the size and the quantity of γ' , γ'' precipitates and δ -phase.

Decreasing the (Al+Ti) concentration in alloy while maintaining the Nb content increased the driving force both to coarsen γ'' precipitates and form δ -phase.

It was considered that γ' and γ'' precipitates in 718 nucleated almost simultaneously at the early stage of aging.

The growth kinetics of γ' (718) and γ'' precipitates (718, 718M) in the region free of δ -phase followed the predictions of LIFSHITZ-SLYOZOV-WAGNER (LSW) theory of diffusion controlled growth at all aging temperatures. The activation energy for the growth of γ' precipitates in 718 was estimated to be 245 kJ/mol which was nearly similar to those of diffusion of solute atoms; i. e. Al, Ti and so on, in Ni and Ni-base alloys. The activation energies for the growth of γ'' precipitates in 718 and 718M were estimated to be 451 and 464 kJ/mol, respectively.

Key words: nickel-base alloy; superalloy; precipitation; gamma prime precipitate; gamma double-prime precipitate; δ phase; coarsening; Ostwald ripening.

1. 緒 言

Ni 基耐熱合金インコネル 718 は母相と整合した規則相 γ' および γ'' 相の析出によって強化される析出強化型合金である。析出する γ' , γ'' 相はそれぞれ $L1_2$ および DO_{22} 結晶構造で、主成分は Ni_3 (Al, Ti), Ni_3Nb で表される。前者は球状ないしは立方体状、後者は円板状で、いずれも母相 γ の $\{100\}_\gamma$ 面上, $\langle 100 \rangle_\gamma$ 方向に沿って析出する特徴がある¹⁾²⁾。インコネル 718 における γ' , γ'' 相の析出, 成長速度は合金の強化機構と密接に関係することから, 合金中のそれぞれの挙動を明白にすることが切望されている。これまで Ni 合金中に析出する γ' および γ'' 相の成長を速度論的に解析した例として, Ni-Al³⁾⁴⁾, Ni-Ti⁵⁾, Ni-Si⁶⁾, Co-Ni-Cr-Ti⁷⁾, Cu-Ni-Nb⁸⁾, Co-Ni-Cr-Nb⁹⁾ 系等があるが, Al,

Ti, Nb 等が共存する多成分系ではインコネル X-750¹⁰⁾¹¹⁾, 718¹²⁾ に関する報告があるにすぎない。

著者らは多成分系 Ni 基耐熱合金のうち, γ' 相が単独に析出するインコネル X-750 について, 既に時効硬化と微視組織変化を広い時効温度, 時間範囲について詳細に調査した¹¹⁾。そして, 析出した γ' 相に Ostwald 成長に基づく LIFSHITZ-SLYOZOV-WAGNER (以後 LSW と呼ぶ) の理論¹³⁾¹⁴⁾ を適用して成長速度の解析を行い, γ' 相の成長が LSW の理論でほぼ説明されることを明らかにした。

多成分系 Ni 基耐熱合金のうちインコネル 718 の場合, γ' , γ'' 相の析出, 成長は時効硬化特性を知るうえで極めて重要であるが, 析出相が 2 種の異なった相であるため各相単独の挙動は把握しにくい欠点がある。このため, これまでの研究でも十分な解明がなされていない。

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 12 月 11 日受付 (Received Dec. 11, 1989)

* 富山大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930)

*² 富山大学工学部 (現: 中国瀋陽航空発動機研究所) (Faculty of Engineering, Toyama University, Now Shenyang Aeroengine Research Institute)

*³ 富山大学大学院 (Graduate School, Toyama University)

本研究ではインコネル 718 に析出する γ' , γ'' 相の挙動を明白にするため、インコネル 718 とこの合金の Al, Ti 含有量を少なくすることで γ' 相の析出を抑え、 γ'' 相のみが析出する合金を溶製して試料とした。両合金について時効硬化過程と γ' , γ'' 相の析出の関係を詳しく調査し、また γ' , γ'' 相の成長過程に LSW の理論を適用して速度論的な解析を行い、両相の成長が LSW の理論では説明される結果を得た。詳細を以下に報告する。

2. 実験方法

供試合金は 718 および 718M と名付けた 2 種類の合金である。前者はインコネル 718 に相当する Ni 基耐熱合金であり、後者は 718 と主成分はほぼ同一であるが、 γ' 相の析出を抑制するため、Al と Ti の含有量を少なくした組成の合金である。化学成分を Table 1 に示す。供試合金は圧下率 83%、厚さ 0.5 mm の冷延板を $15 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の寸法に切断した後、1373 K で 1.8 ks 真空加熱後水冷の固溶化熱処理したものである。これに真空中、893~1123 K で最大 720 ks の時効処理を施して、各時効材の室温および高温のマイクロビッカース硬さ (HV) を測定し、また加速電圧 200 kV の透過型電顕による組織観察を行った。試料作成の手順、析出した γ' , γ'' 相の寸法の評価法については前報¹⁾と同様である。なお、時効材中の析出相の同定を行うために電解抽出残渣の X 線回折を行った。電解抽出の電解液には 1% クエン酸+1% 硫酸アンモニウム水溶液を使用した。X 線回折には Cu-K α 線を用いた。

3. 結果と考察

3.1 時効硬化

718 および 718M の 893~1073 K 時効材のマイクロビッカース硬さと時効時間との関係を Fig. 1 に示す。718 を時効した場合、 γ' , γ'' 相が析出して硬化するが、893 K では硬化は極めて徐々に進行し、720 ks 経過しても十分に硬化しない。943 K ではいく分硬化は速くなり、約 720 ks 後には最高硬さ HV 約 480 に達する。993 K では硬化は速く、80 ks 程度で最高硬さ HV 約 460 に達する。さらに時間が経過すると、過時効となり軟化する。1073 K では時効硬化は急速で、4 ks 程度で最高硬さに達するが、過時効による軟化も速い。

一方、 γ'' 相のみによる析出硬化が期待できる 718M の場合、893 K では 718 と同様に徐々に硬化するが、約 400 ks 以後は 718 よりも一層硬化する。これは γ'' 相のみが生成する 718M では γ'' 相の成長が速く、硬化に有効な析出相の寸法に速やかに成長するためと考えられる。993 K では 718 と同程度の硬化速度を示すが、硬さが低く、また過時効となる時間が速い。1073 K では時効硬化は十分期待できない。

両合金とも、高温時効ほど時効初期の硬化は速いが、過時効となる時間も早く、最高到達硬さも低下する。

Fig. 2 は高温硬さ試験機を用いて、両合金を 993 K と 1073 K で時効した後の高温マイクロビッカース硬さと時効時間の関係を示したものである。718 では 993 K 時効材の最高硬さは HV 約 380 に達するが、360 ks 以上では過時効となる。1073 K 時効材は時効硬化は速いが過時効も速い。718M では 993 K 時効材の最高硬さは

Table 1. Chemical compositions of specimens (mass%).

	Ni	Cr	Fe	Nb	Ti	Al	Mo	Si	Mn	C	B	P	S	N	O
718	52.52	19.00	17.30	5.38	0.87	0.60	2.93	0.11	0.10	0.047	0.0031	0.002	<0.001	0.0010	0.0028
718M	55.45	18.39	16.33	5.43	0.076	0.074	2.93	0.12	0.11	0.048	0.0023	0.004	<0.001	0.0005	0.0055

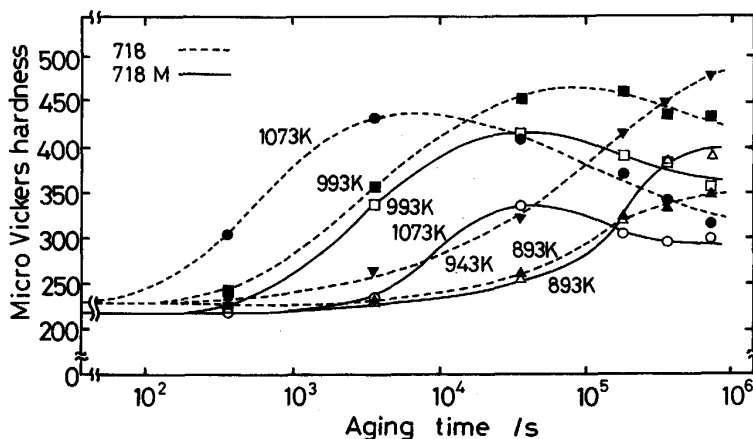


Fig. 1. Variations in micro-Vickers hardness of 718 and 718M with aging time at various aging temperatures.

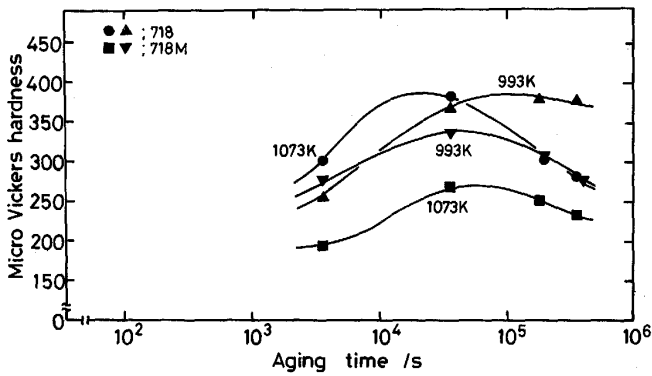


Fig. 2. Variations in micro-Vickers hardness measured at elevated temperatures of 718 and 718M with aging time at aging temperatures of 993 and 1073 K.

HV 約 340 であり, 718 より低く, しかも過時効が顕著に現れる. 718, 718M とともに高温硬さは Fig. 1 の室温硬さに比較して HV 40~130 低くなる傾向はあるが, 時効時間に対する硬化の状況はよく類似している.

3.2 電顕組織

718 の 993 K における 0.36 (A), 3.6 (B), 36 (C) および 360 ks (D) 時効材の透過電顕組織を Photo. 1 に示す. 0.36 ks 時効では粒内に極めて微細な析出物がほぼ均一に生成している. 析出物は微細なため, この倍率では大きさ, 形状, 相の相違は判別できない. 時効時間の経過に伴って析出物は成長し, 粒子数密度は減少する. 360 ks 後には大きく成長し, 大きなもので約 140 nm の寸法に達した. Fig. 1 の硬さの測定結果と比較すると, 36 ks 時効材までは硬化途中の段階に相当するが, 360

ks 時効材になると既に過時効の状態に対応する. 1073 K 時効材の透過電顕組織を Photo. 2 に示す. Photo. 1 と同様に, 析出相は時効時間の経過に伴い成長している. 高温であるため成長速度は速い. 360 ks 時効材の組織 (D) によると, 析出相は粗大化し, 析出相が 2 種の異なった相より成ることがわかる. 制限視野電子回折ならびにその超格子斑点から得られる暗視野像によると, 球状の析出相は γ' , 棒状 (実体は円板状)²⁾ の析出相は γ'' 相であった. 左上部には光顕でも識別可能な δ 相 (Ni_3Nb : 斜方晶) が生成し, 周辺には無析出帯 (PFZ) が観察される. PFZ の形成はいったん析出した γ' , γ'' 相が安定析出相である δ 相の生成, 成長に伴って吸収されていくことを示している. 以上の電顕組織観察の結果は PAULONIS ら²⁾, HAN ら¹²⁾ の報告と矛盾しない結果であった.

ところで, 718 の γ' , γ'' 相の析出時期についていずれが優先するかを詳細に調査したところ, いずれの条件で時効した場合でも, 制限視野電子回折には γ' 相単独の超格子斑点が現れることはなかった. 718 では γ' 相が γ'' 相に優先して析出することはないと考えてよい. ただし, γ' 相の超格子点は γ'' 相の混合指数で表される面の超格子点とは重なり, しかも, 析出初期の超格子点は極めて微弱であるため, 析出相の識別が可能な程度の鮮明な暗視野像を得ることが困難であったことから, 超格子斑点から γ'' 相が検出される場合には γ' 相の有無を論議することはできなかった.

一方, 718M の 993 K 時効材の透過電顕組織を Photo. 3 に示す. 718M においても 0.36 ks で既に析出

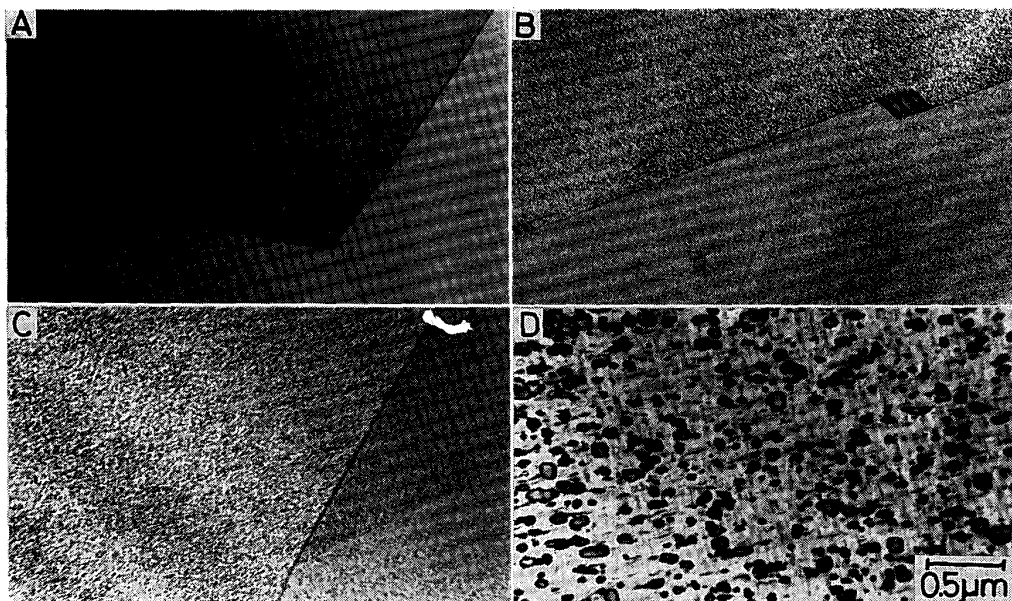


Photo. 1. Transmission electron micrographs of 718 aged at 993 K for 0.36 (A), 3.6 (B), 36 (C) and 360 ks (D).

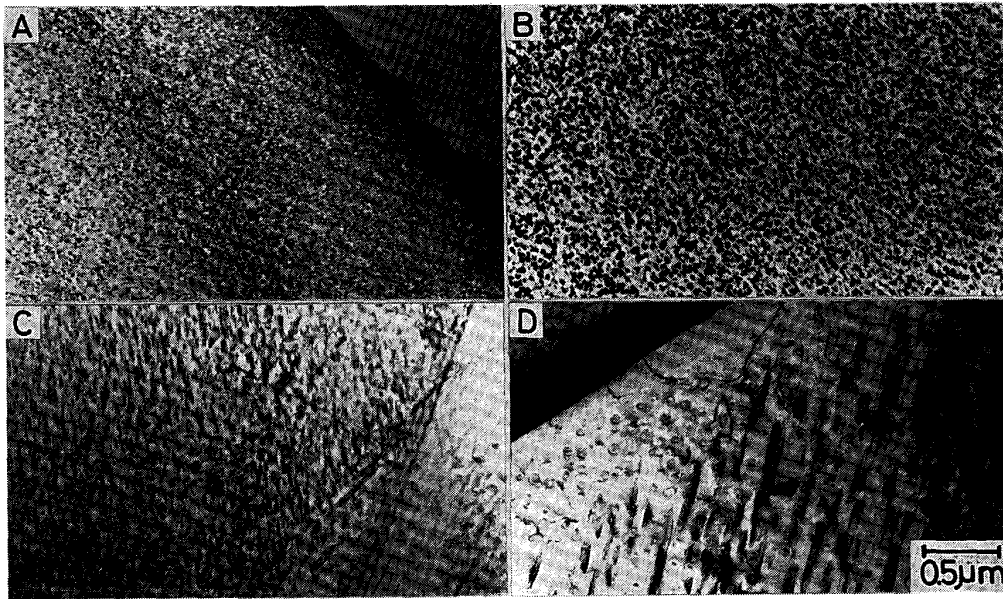


Photo. 2. Transmission electron micrographs of 718 aged at 1073 K for 0.36(A), 3.6(B), 36(C) and 360 ks(D).

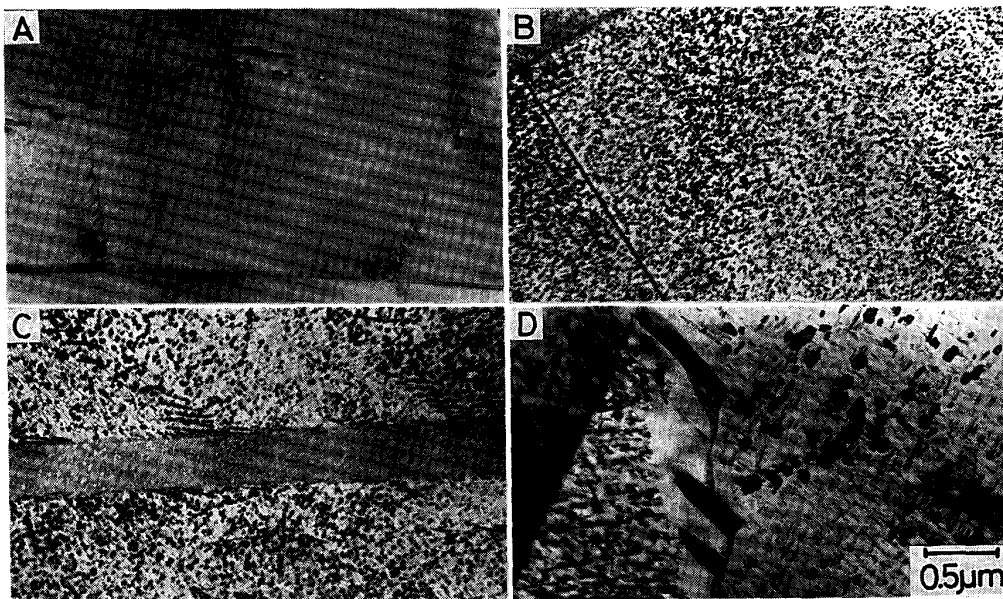


Photo. 3. Transmission electron micrographs of 718M aged at 993 K for 0.36(A), 3.6(B), 36(C) and 360 ks(D).

が起きており、時効時間の経過とともに析出相は大きく成長している。母相中の微細な析出相は γ'' 相である。718 と比較して成長速度はかなり速い。360 ks 時効材の組織は過時効がかなり進行した状態に対応している。(D) によると、718 は 1073 K 以上の高温の時効材でのみ認められる δ 相が 718M では 993 K で生成している。 δ 相はほとんどの場合、結晶粒界を主な析出場所としており、時間の経過とともに大きく成長する傾向がある。 δ 相はいずれの場合においても母相の $\{111\}_\gamma$ に

晶癖面を持ち、母相と $\{111\}_\gamma // \{010\}_\delta, \langle 1\bar{1}0 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_\delta$ の結晶学的方位関係があった。これは従来の報告¹⁵⁾¹⁶⁾とも一致していた。Fig. 2, Fig. 3 で 718M が 718 より過時効となりやすいのは、微細な γ'' 相が大きく成長するため以外に、析出した γ'' 相が粗大な δ 相に置き換わるためであることがわかる。1073 K 時効材の電顕組織を Photo. 4 に示す。1073 K 時効材では 993 K 以下の時効材とは異なり、 γ'' 相は母相中に均一に生成することはなく、主に転位が優先析出場所になってい

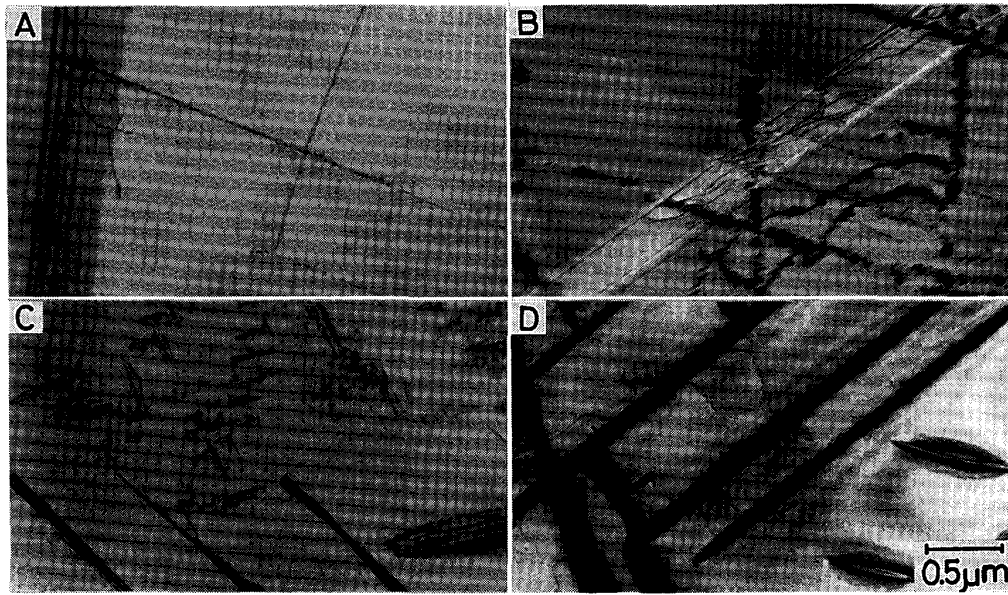


Photo. 4. Transmission electron micrographs of 718M aged at 1073 K for 0.36(A), 3.6(B), 36(C) and 360 ks(D).

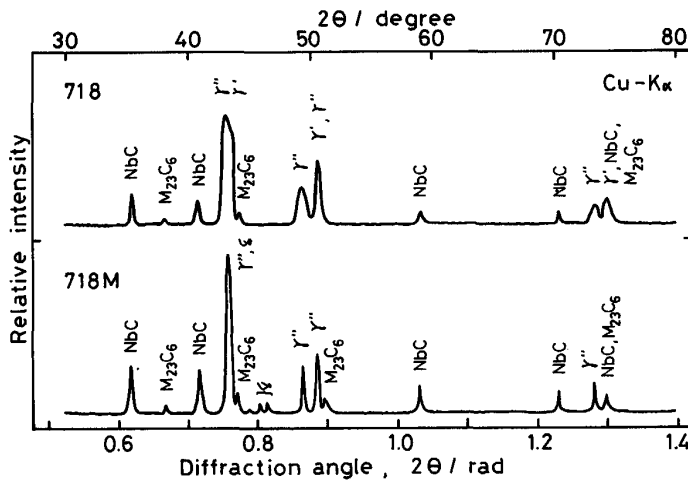


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the precipitates extracted from 718 and 718M aged at 1073 K for 36 ks.

る。析出密度はかなり小さい。転位上に析出した γ'' 相は時効時間の経過とともに急速に成長するが、 δ 相の生成も 36 ks 以内の早期におこり、360 ks では両者共大きく粗大化した相を形成する。

各時効材の電解抽出物を X 線解析した結果の 1 例を Fig. 3 に示す。これは 1073 K, 36 ks 時効材の結果である。718 では γ' および γ'' 相が検出され、718M では γ' 相はなく、 γ'' 相と少量の δ 相が検出された。718M の δ 相は高温の時効材でも時効時間の短いものでは検出されなかった。以上の結果は前述の電顕組織観察の結果と一致しており、718 の Al, Ti は γ' 相の形成に直接関与するばかりでなく、 δ 相の析出、成長を抑制する効果のあることを明瞭に示している。これは、約 0~5 mass% 程度の Nb を含むと言われる γ' 相¹⁷⁾ が析出することで母相中の Nb 濃度が低下し、 δ 相の析出、

成長が抑制されるためと考えられる。Fig. 3 で両合金共に検出された $M_{23}C_6$ は時効処理で生成したものであり、電顕観察では 993 K 以上の高温の長時間時効材で粒界に時々観察されている。NbC は時効とは直接関係なく、固溶化熱処理のままの状態でも同程度検出されている。

3.3 γ' , γ'' 相の成長速度

前報¹¹⁾にも述べたように析出相の成長が拡散律速に基づいた LSW の理論¹³⁾¹⁴⁾に従う場合、球状分散析出粒子の成長には式(1)が成立する。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8\sigma DC_e V_m^2}{9RT} t = K' t \dots \dots \dots (1)$$

ここで \bar{r}_0 , \bar{r} はそれぞれ成長開始時および時間 t 後の析出粒子の平均粒径である。 σ は析出相と母相との間の界面エネルギー、 D は母相中の溶質原子の拡散係数、 C_e は無限大の大きさの析出相と平衡する母相中の溶質

原子濃度, V_m は析出相のモル容積, R は気体定数, T は絶対温度, K' は成長速度定数である.

一方, 円板状の分散粒子の場合には式(2)が成立する¹⁸⁾.

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = \frac{128\sigma q D C_e V_m^2}{9\pi R T} t = K'' t \dots\dots\dots (2)$$

ここで \bar{d}_0 , \bar{d} は成長開始時および時間 t 後の円板状析出粒子の平均直径, q は円板の直径 d と厚み h の比 d/h , K'' は成長速度定数である.

718 の γ' 相の成長速度の解析に式(1)を, また 718 と 718M の γ'' 相の成長速度の解析に式(2)を適用した. いずれも, δ 相等による γ' , γ'' 相の成長に影響のない領域についてのみ解析を行った. 得られた両析出相の平均粒径と時効時間の $1/3$ 乗との関係を Fig. 4 および Fig. 5 に示す. なお, γ'' 相のうち厚み ($h_{\gamma''}$) 方向の成長が解析できた 718 の 1073 K 時効材についてもその結果を Fig. 5 に併せて示す. 各合金とも $\bar{r}_{\gamma'}$, $\bar{d}_{\gamma''}$ あるいは $\bar{h}_{\gamma''}$ と $t^{1/3}$ の間には直線関係が成立している. 718 および 718M の γ' , γ'' 相の成長がいずれも駆動力が γ/γ' あるいは γ/γ'' 相の界面エネルギーの減少によ

る Ostwald 成長に従い, 体積拡散律速による成長であることを示唆している. しかも各直線ともほぼ原点を通ることから, $\bar{r}_{0\gamma'} \approx 0$, $\bar{d}_{0\gamma''} \approx 0$ および $\bar{h}_{0\gamma''} \approx 0$ であり, 時効の比較的初期から成長が拡散律速であることを暗示している. また, いずれもほぼ原点を通る結果は γ' , γ'' 相の析出時期に有意の差がないことを示している. これは先の電顕組織観察の結果とも矛盾せず, γ' , γ'' 相は時効の極く初期にほぼ同時に析出することを示唆している. 一方, COLLIER ら¹⁹⁾ は γ'' 相の核生成場所を γ' 相の表面であると述べているが, γ' 相の極めて少ない 718M でも析出の遅れが観察されないことから, この考え方は否定して良いであろう. 以上, Fig. 4, Fig. 5 によって 718 および 718M の $\bar{r}_{\gamma'}$, $\bar{d}_{\gamma''}$ および $\bar{h}_{\gamma''}$ と $t^{1/3}$ との間には明瞭な 1 次の関係の成立することが確認された. HAN ら¹²⁾ もインコネル 718 で同様な傾向を示す結果を報告している.

718 および 718M の γ' , γ'' 相の成長は体積拡散律速を示唆しているが, 通常, 拡散係数は $D = D_0 \exp(-E/RT)$ で表される. ここで D_0 は頻度因子, E は拡散の活性化エネルギーである. したがって式(1), (2)の K' , K'' はそれぞれ式(3), (4)で表される.

$$K' = \frac{8\sigma D_0 C_e V_m^2}{9RT} \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (3)$$

$$K'' = \frac{128\sigma q D_0 C_e V_m^2}{9\pi RT} \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (4)$$

σ , C_e , V_m , q の温度依存性が小さくて無視できると仮定すると, 式(3), (4)の Arrhenius プロットの直線の勾配から, E を求めることができる. Fig. 6, Fig. 7 はそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 で得られた各時効温度における γ' , γ'' 相の成長速度定数を Arrhenius プロットしたものである. Fig. 6, Fig. 7 によると, いずれもそれぞれ 1 本の直線で整理できることを示している. 比較のために, 母相中に γ' , γ'' 相を生成する Ni 基合金のこれま

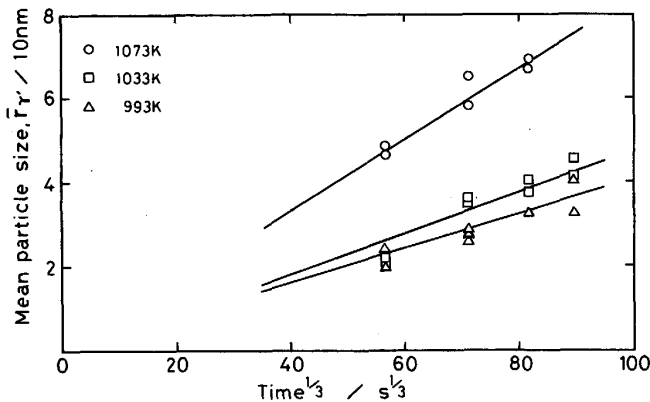


Fig. 4. Variations in mean diameter of γ' precipitates in 718 with (aging time)^{1/3} at various aging temperatures.

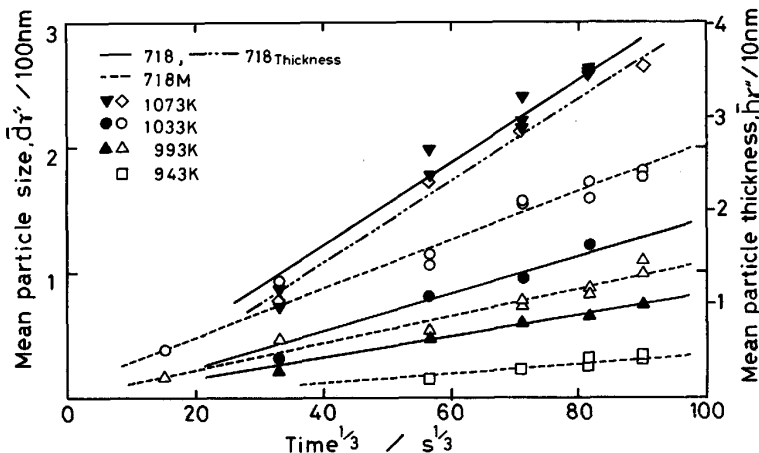


Fig. 5. Variations in mean diameter and mean thickness of γ'' precipitates in 718 and 718M with (aging time)^{1/3} at various aging temperatures.

で報告された結果も併せて示した。718 の γ' 相の結果は HAN ら¹²⁾ のインコネル 718 の報告よりも勾配はいく分小さいが、彼らの直線の延長上にはほぼ近い。718 には γ' 相の成長を抑制すると言われる Cr, Mo, Nb¹⁶⁾ が多量に含まれており、比較した合金のうちで 718 の γ' 相の成長が最も遅い。718 と 718M の γ'' 相については HAN らのインコネル 718 より、共に直線の勾配は大き

い。RAGHAVAN⁸⁾ の Cu-Ni-Nb 系の結果に近い。718 と 718M の γ'' 相の成長速度を比較すると、直線の勾配は近いが 718M は 718 より成長速度が大きい傾向がある。718 中の Al, Ti の存在は γ' 相の生成に直接関与するだけでなく、 δ 相の成長、粗大化を抑制すると同様に、 γ'' 相の成長、粗大化をも抑制する効果があることを示している。

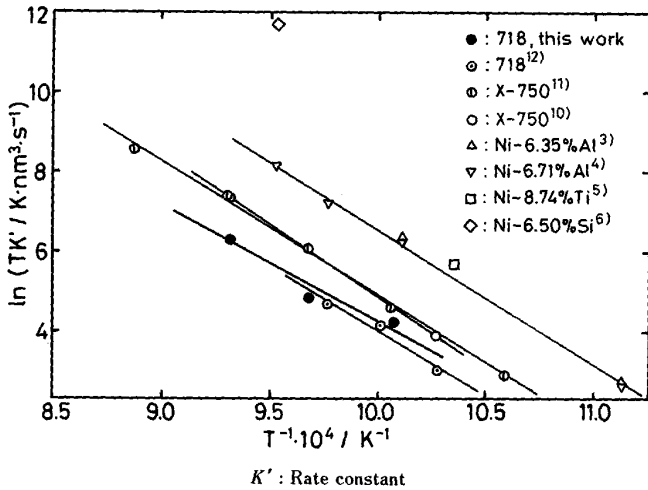


Fig. 6. Arrhenius plots for determination of the activation energy for growth of γ' precipitates in Ni base alloys.

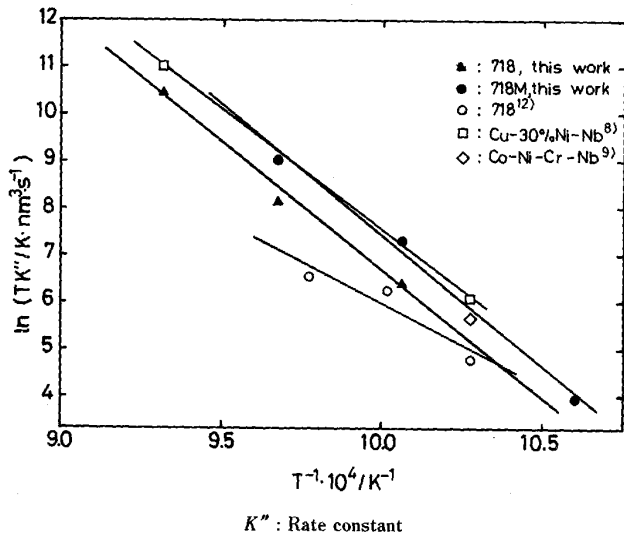


Fig. 7. Arrhenius plots for determination of the activation energy for growth of γ'' precipitates in Ni base alloys.

Fig. 6, Fig. 7 の各直線の勾配から得られた γ' , γ'' 相の成長の活性化エネルギーを他の Ni 合金の結果と共に Table 2 に示す。本研究で得られた γ' 相の成長の活性化エネルギー 245 kJ/mol は HAN ら¹²⁾ の 271 kJ/mol あるいは他の合金の値 260~300 kJ/mol に近い。 γ'' 相の成長の活性化エネルギー 451 kJ/mol (718), 464 kJ/mol (718M) は HAN らの結果 298 kJ/mol とは異なり、かなり大きい。Cu-Ni-Nb 系⁸⁾ の 428 kJ/mol に近い。

前報でも述べたように γ' 相は $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ が主成分であるが、Nb, Fe, Cr 等も γ' 相の形成に関与し得る元素である。718 で γ' 相の形成に関与し得る元素としては Ti, Al, Cr, Mo, Fe, Nb が挙げられる¹⁶⁾。Ni 中の各元素の拡散の活性化エネルギーは Nb を除いて、それぞれ 257 (1377~1550 K), 268 (1383~1573 K), 272 (1373 ~ 1541 K), 288 (1423 ~ 1673 K), 253 kJ/mol (1173~1643 K) と報告²⁰⁾ されている。Nb に関する報告が無いので、厳密なことは言えないが、718 の γ' 相の成長の活性化エネルギーは Ni もしくは Ni 合金中の γ' 相の形成に関与し得る元素の拡散のそれにほぼ一致していると判断できる。しかし、各元素の拡散の活性化エネルギーが近接していることから、718 の γ' 相の成長を律速する拡散種を決定することは困難である。

他方、 γ'' 相についても主成分は Ni_3Nb であるが、Al, Ti をはじめ多くの元素が置換可能である¹⁶⁾。718 および 718M の γ'' 相の成長に直接関与し得る元素としては γ' 相の場合と同様の元素が挙げられる。しかしながら、Ti, Al, Cr, Mo, Fe の Ni 中での拡散の活性化エネルギーは前記のとおりであり、本研究の γ'' 相で得られた程度の大きな値をもつ元素は見当たらない。ただし、Ni と結晶構造の近い γ -Fe 中の Nb の拡散の活性化エネルギーが 344 kJ/mol²⁰⁾ であることから、Ni 中の Nb

Table 2. Activation energies of the growth of γ' and γ'' precipitates in Ni-base alloys (kJ/mol).

Precipitates	Alloy	This work		Inconel 718 ¹²⁾	Inconel X-750	Ni-Al ⁴⁾	Ni-Ti ⁵⁾	Ni-Si ⁶⁾	Co-Ni-Cr-Ti ⁷⁾	Cu-Ni-Nb ⁸⁾
		718	718M							
γ'		245	—	271	281 ¹¹⁾ , 290 ¹⁰⁾	269	282	262	298.9±28.9	—
γ''		451	464	298	—	—	—	—	—	428

の拡散の活性化エネルギーはかなり大きい可能性がある。この場合、718, 718M の γ'' 相の成長で得られた大きな活性化エネルギーは合金中の Nb の拡散律速を示唆することになる。この推論は γ'' 相の主成分が Ni_3Nb であること、また Cu-Ni-Nb 系でも同程度の活性化エネルギーが得られていることと矛盾しない。

上述の解析では γ' , γ'' 相の成長速度を律速する拡散種を特定することはできなかったが、Al, Ti, Nb 等が共存した多成分系 Ni 基合金 718 および 718M でも、これまで報告されている 2 元系 Ni 基合金および他の多成分系 Ni 基合金の場合と同様に、 γ' , γ'' 相の成長が LSW の理論で説明できることが明らかとなった。

宮崎らは Ni 基合金に析出する立方体状の γ' 相について、ある程度の時効時間を経過した後は γ' 相が複数の粒子に分割する場合のあることを報告している²¹⁾。本研究では 718, 718M の γ' , γ'' 相のいずれの析出相についても、この種の現象は確認されなかった。

γ' , γ'' 相の粒度分布についても検討を行ったが、これに関しては機会を別にして報告したい。

4. 結 言

多成分系 Ni 基耐熱合金インコネル 718 の時効硬化と微視組織との相関を明白にするため、インコネル 718 (718) とこの合金の Al, Ti 含有量を少なくした合金 (718M) を作製した。両合金の時効過程と γ' , γ'' 相の析出の関係を詳細に検討し、析出した γ' , γ'' 相に LIFSHITZ-SLYOZOV-WAGNER (LSW) の理論を適用して、両相の成長過程を速度論的に解析した。本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 718 および 718M を固溶化熱処理後時効させると、前者は γ' および γ'' 相の析出によって、後者は γ'' 相の析出によって硬化した。両合金の時効硬化挙動には明瞭な相違が認められた。

(2) 718, 718M とともに高温硬さは室温硬さに比較して、HV 40~130 程度低い。しかし時効時間に対する硬化の挙動はよく類似している。

(3) 718 に含まれる Al, Ti は γ' 相の形成に直接関与するばかりでなく、 γ'' , δ 相の成長、粗大化を抑制し、過時効となり難くする効果がある。これは 0~5 mass% 程度 Nb を含有し得る γ' 相を析出することで、母相中の Nb 濃度を低下させ、 γ'' , δ 相の成長を抑制するためであると考えられる。

(4) 718 中の γ' , γ'' 相の析出時期に有意の差は認められない。両相は時効の極く初期にほぼ同時に析出す

る。

(5) 718 に析出した γ' 相の成長に LSW の理論を適用したところ γ' 相の成長が拡散律速に基づいた Ostwald 成長機構で説明できる結果を得た。成長速度の活性化エネルギーとして 245 kJ/mol を得たが、これは Ni あるいは Ni 合金中の Al, Ti 等の溶質原子の拡散の活性化エネルギーに近い。

(6) 718 および 718M に析出した γ'' 相の成長に関しても γ'' 相が拡散律速に基づいた Ostwald 成長機構で説明できる結果を得た。成長速度の活性化エネルギーとして、それぞれ 451, 464 kJ/mol を得た。

最後に、研究試料の溶製と加工に御協力いただきました新日本製鉄(株)光製鉄所技術研究部に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) E. L. RAYMOND: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1415
- 2) D. F. PAULONIS, J. M. OBLAK and D. S. DUVALL: Trans. ASM, **62** (1969), p. 611
- 3) A. J. ARDELL and R. B. NICHOLSON: Acta Metall., **14** (1966), p. 1295
- 4) A. J. ARDELL and R. B. NICHOLSON: J. Phys. Chem. Solids, **27** (1966), p. 1793
- 5) A. J. ARDELL: Metall. Trans., **1** (1970), p. 525
- 6) P. K. RASTOGI and A. J. ARDELL: Acta Metall., **19** (1971), p. 321
- 7) M. CHATURVEDI and D. W. CHUNG: J. Inst. Met., **101** (1973), p. 253
- 8) M. RAGHAVAN: Metall. Trans. A, **8** (1977), p. 1071
- 9) M. C. CHATURVEDI and D. W. CHUNG: Metall. Trans. A, **10** (1979), p. 1579
- 10) C. CASTANI and V. LUPINC: La metallurgia italiana, **7/8** (1977), p. 306
- 11) 草開清志, 長浜秀信, 王 理, 大岡耕之: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 118
- 12) Y. HAN, P. DEB and M. C. CHATURVEDI: Met. Sci., **16** (1982), p. 555
- 13) M. LIFSHITZ and V. V. SLYOZOV: J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961), p. 35
- 14) C. WAGNER: Z. Electrochem., **65** (1961), p. 581
- 15) M. SUNDARARAMAN, P. MUKHOPADHYAY and S. BANERJEE: Metall. Trans. A, **19** (1988), p. 453
- 16) C. T. SIMS, N. S. STOLOFF and W. C. HAGEL: Superalloys II, High-temperature Materials for Aerospace and Industrial Power (1987), p. 97 [John Wiley & Sons]
- 17) O. H. KRIEGE and J. M. BARIS: Trans. ASM, **62** (1969), p. 195
- 18) J. D. BOYD and R. B. NICHOLSON: Acta Metall., **19** (1971), p. 1379
- 19) J. P. COLLIER, S. WONG, J. C. PHILLIPS and J. K. TIEN: Metall. Trans. A, **19** (1988), p. 1657
- 20) 金属データブック (日本金属学会編) (1974), p. 25 [丸善]
- 21) 土井 稔, 宮崎 亮: 日本金属学会会報, **28** (1989), p. 467