

Ni-15Cr-8Fe-6Nb 合金における γ'' 相の析出と成長

論 文
 ///////////////
 ///////////////
 ///////////////

草開 清志*・新家 伸一*²・大岡 耕之*

Precipitation and Growth of γ'' -phase in Ni-15Cr-8Fe-6Nb Alloy

Kiyoshi KUSABIRAKI, Shin-ichi ARAIE and Takayuki OOKA

Synopsis:

The nucleation and growth behavior of disc-shaped ordered γ'' -phase and spherical ordered γ' -phase in Ni-base superalloys, modified Inconel X-750 type alloy (X-750M) and Inconel X-750 type alloy (X-750), has been investigated mainly by micro-Vickers hardness test and transmission electron microscopy. The hardness of X-750M aged in various conditions closely related to the size and the quantity of γ'' and δ -phases. Increasing the Nb content while decreasing the (Al + Ti) content in the alloys promoted the formations of γ'' and δ -phases. The growth kinetics of γ'' precipitates in the region free of δ -phase followed the prediction of Lifshitz-Slyozov-Wagner theory of diffusion controlled growth at all aging temperatures. The activation energy of the growth of γ'' precipitates in X-750M was estimated to be 397 kJ/mol.

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

1. 緒 言

インコネル X-750 は耐熱材料として開発された析出強化型 Ni 基合金である。この合金の析出強化相は L1₂ 型結晶構造を有する γ' 相 [Ni₃(Al, Ti)] である。 γ' 相は母相 γ の {100} 面と <100> 方向を共有し、 γ と整合して球状ないしは立方体状の形態で析出する特徴がある^{1)~4)}。合金成分によっては析出強化相が DO₂₂ 構造を有する γ'' 相 [Ni₃Nb] である Ni 基合金も幾つか知られている⁵⁾。 γ'' 相は母相 γ の {100} 面と <100> 方向を共有し γ と整合して析出することは γ' 相と同様である。ただし、この場合は円板状の形態で析出する特徴がある¹⁾⁶⁾。したがって、 γ' 相と γ'' 相の相違を耐熱合金の強化に有効に結びつけるためには合金中での両相の析出、成長の挙動を明白にしておく必要がある。

著者らは既に Ni-Fe 基耐熱合金を対象に、 γ' 相および γ'' 相が析出するインコネル 718 およびこの合金と主成分はほとんど変わらないが、 γ'' 相のみが析出する合金を作製し、両合金の時効硬化と微視組織変化から両析出相の挙動を調査してきた⁶⁾。

Ni 基耐熱合金については γ' 相のみが析出するイン

コネル X-750 を対象に調査を行った⁴⁾が、 γ'' 相が析出する場合についてはいまだ十分な検討が行われていない。そこで、本研究ではインコネル X-750 中の Al, Ti の大部分を Nb で置換した合金を試作し、合金中に γ' 相の代わりに γ'' 相を析出させることを試みた。試作した合金の時効硬化過程と析出した γ'' 相の生成、成長の関係を硬さの測定と電顕組織観察に基づいて調査し、インコネル X-750 で得られている結果と比較した。析出相の生成、成長過程には Ostwald 成長に基づく Lifshitz-Slyozov-Wagner (以後は LSW と呼ぶ) の理論⁷⁾⁸⁾を適用して、速度論的な解析を行った。

2. 実験方法

供試材は主成分がインコネル X-750 (以後は X-750 と呼ぶ) とほとんど同じであるが、 γ' 相の析出を抑制し、 γ'' 相の析出を促進するために Ti と Al の含有量を少なくし、Nb の含有量を多くした組成の合金である。以後は本合金を X-750M と呼ぶ。比較のために使用した X-750 と共に化学成分を Table 1 に示す。

供試材は真空溶製後、1373 K で 2 回の熱間圧延および 1298 K で 600 s 加熱水冷し、圧下率 83% の冷間圧

平成 2 年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 4 月 22 日受付 (Received Apr. 22, 1991)

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

*² 富山大学大学院 (現:(株)小松製作所) (Graduate School, Toyama University, Now Komatsu Co., Ltd.)

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

	Ni	Cr	Fe	Nb	Ti	Al	Mo	Si	Mn	C	B	P	S	N	O
X-750M	68.62	15.00	7.95	6.02	0.004	0.024	0.02	0.11	0.11	0.036	0.0001	0.005	<0.001	0.0010	0.0051
X-750	70.98	15.43	8.40	0.83	2.53	0.80	<0.01	0.11	0.11	0.041	<0.001	0.002	<0.001	0.0010	0.0019

延により、板厚 0.5 mm の冷延板を作製した。この冷延材を $15 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 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を施した。これを真空中、893~1123 K で最大 720 ks 時効処理して試料とした。

各時効材の室温および高温のマイクロビッカース硬さを測定するとともに、時効に伴う組織変化を明らかにするため、加速電圧 200 kV の透過型電顕を用いて組織観察を行った。時効材中の析出相の同定を行うため、電解抽出残渣の X 線回折も実施した。試料作製の手順、析出した γ' 相の寸法評価法等については前報⁴⁾⁶⁾と同様である。

3. 結果と考察

3.1 時効硬化

X-750 M の 893~1073 K 時効材のマイクロビッカー

ス硬さと時効時間の関係を Fig. 1 に示す。比較のため、X-750 の結果⁴⁾も併記した。X-750 M を 893 K で時効すると時効硬化は徐々に進行し、約 1 Ms で最高硬さに近づいた。 γ' 相の析出により硬化する X-750 に比較して、硬化の進行が速い。993 K で時効すると約 25 ks で最高硬さに達し、X-750 が時効初期の硬化は速く、過時効後の軟化は遅いのに対して、X-750 M は逆の傾向を示した。いずれの合金も最高到達硬さは約 HV 460-470 で大差はなかった。1073 K で時効すると、X-750 が 3.6 ks 程度までにかかなり硬化したが、X-750 M では十分な硬化を示さなかった。

Fig. 2 は高温硬さ試験機を用いて、993 K と 1073 K で時効した試料のそれぞれの温度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。比較のために X-750 の結果⁴⁾も併記してある。X-750 M の 993 K 時効材の最高硬さは約 HV 360 に達するが、約

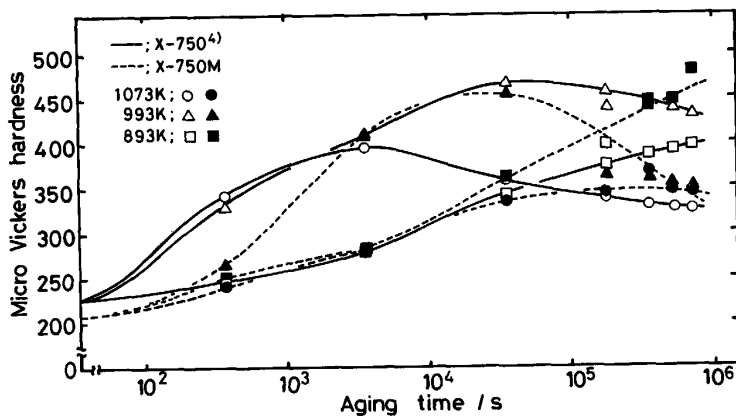


Fig. 1. Variations in micro Vickers hardness of X-750 and X-750 M with aging time at various aging temperatures.

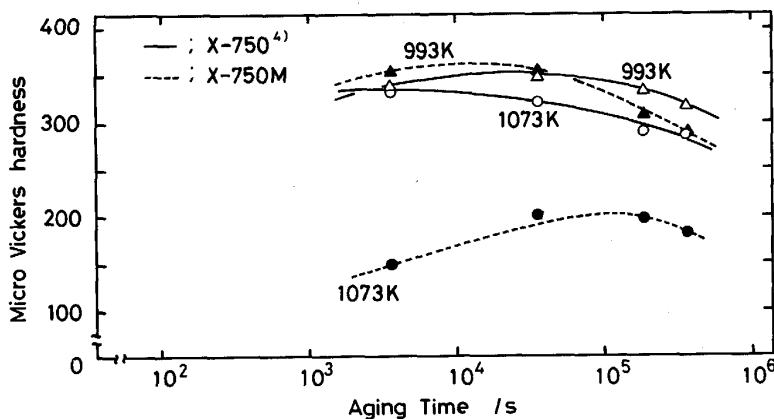


Fig. 2. Variations in micro-Vickers hardness measured at elevated temperatures of X-750 and X-750 M with aging time at aging temperatures of 993 and 1073 K.

20 ks 以降は過時効となった。X-750 M はX-750 に比較して、早期に最高硬さに達した後、速やかに過時効になる傾向が認められた。1073 K では十分に硬化せずに、X-750 よりかなり低い硬さを示した。高温硬さは Fig. 1 の室温硬さに比較して、HV 70~140 程度低い傾向があるものの、時効時間に対する硬化の状況はよく類似していた。

3・2 電顕組織

Photo. 1 は X-750 M の 893 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示したものである。A~C の結晶中に認められる転位は焼入れひずみによって導入されたものである。0.36 ks : A で既に極めて微細な析出物が母相中にほぼ均一に生成し始めたことを示唆する組織になっている。ただし、析出相が極めて微細でしかも量が少ないためか、制

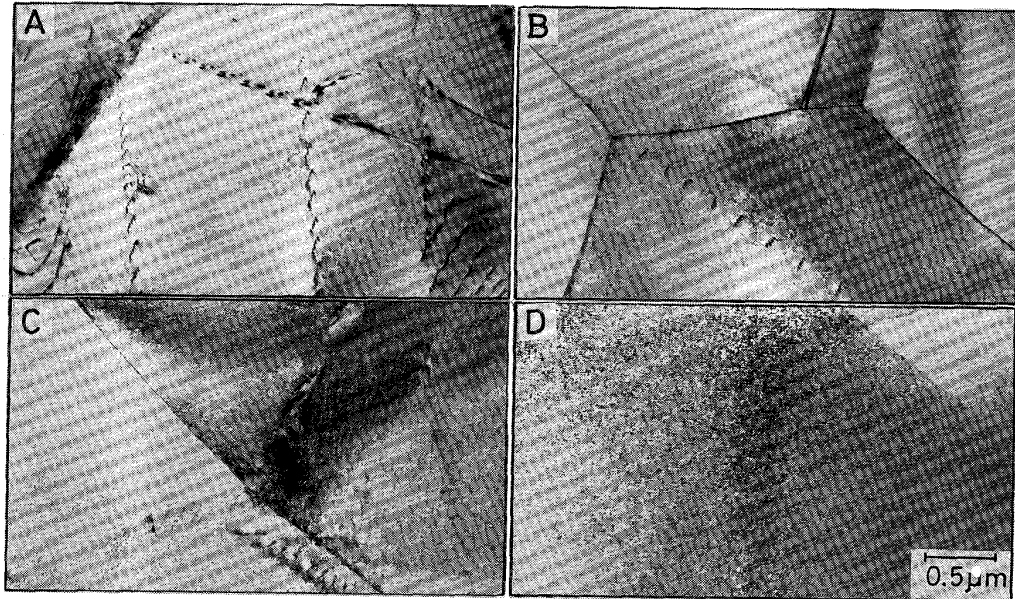
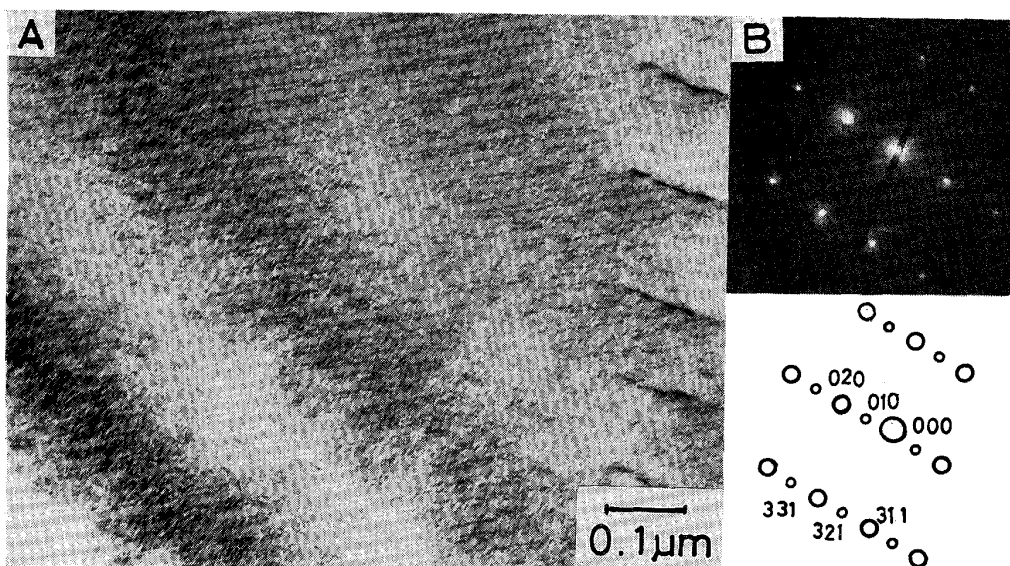


Photo. 1. Transmission electron micrographs of X-750 M aged at 893 K for 0.36 : A, 3.6 : B, 36 : C and 360 ks : D.



Beam along $[10\bar{3}]$ A: Bright field image B: Selected-area electron diffraction pattern

Photo. 2. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of X-750 M aged at 893 K for 3.6 ks.

限視野電子回折 (SAED) によると、母相の基本格子斑点以外には識別可能な程度の超格子斑点はまだ検出できない。B から C, D と時効時間の経過と共に析出物は徐々に成長している。時効温度が低いため、成長速度は遅い。Fig. 1 と対比すると、 γ'' 相の成長と硬さの上昇曲線がよく一致する。D がほぼ最高硬さに近い組織である。

Photo. 2 は 893 K, 3.6 ks 時効材の高倍率の電顕組織とその SAED を示したものである。電子線は $[10\bar{3}]$ から入射している。これによると、Photo. 1 の B では十分に確認できなかった析出物が粒子として存在していることがわかる。SAED では微弱ではあるが、 γ'' 相の存在を示す超格子斑点 (010), (321)…が確認できる。超格子斑点は γ'' 相の成長と共に鮮明

になった。

Photo. 3 は 993 K 時効材の電顕組織である。Photo. 1 と同様に 0.36 ks で既に母相中に微細な γ'' 相が析出しており、時効時間の経過に伴って γ'' 相はしだいに大きく成長している。粒子数密度は逆に漸次減少している。時効温度が高いため成長速度は速い。36 ks 時効材 C では、 γ'' 相以外に δ 相 $[\text{Ni}_3\text{Nb} : \text{斜方晶}]$ のセル状の生成、成長が認められるようになり、 γ , γ'' , δ 相が共存する組織となっている。 δ 相は準安定相の γ'' 相に代わる安定析出相であり、993 K では約 36 ks 以上の時効材で生成が確認された。360 ks 時効材 D では γ'' 相は δ 相に吸収されて消失し、 γ 相と δ 相の組織となった。

X-750 の場合には Photo. 3 で認められた δ 相のよう

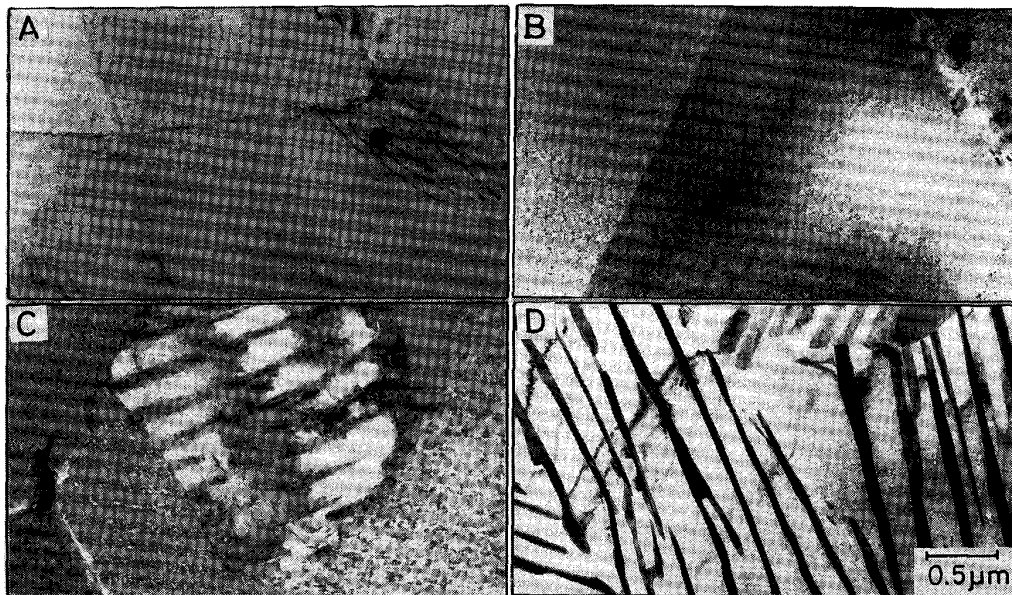


Photo. 3. Transmission electron micrographs of X-750 M aged at 993 K for 0.36 : A, 3.6 : B, 36 : C and 360 ks : D.

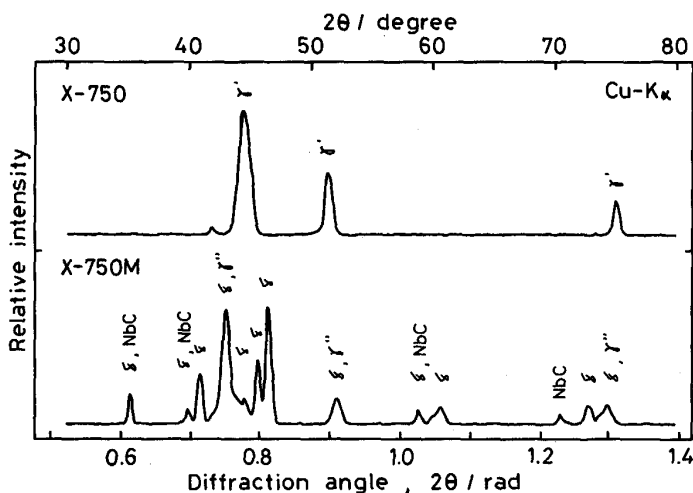


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the precipitates extracted from X-750 and X-750 M aged at 993 K for 36 ks.

な粗大な析出相 (η 相等) の生成は確認されていない⁴⁾。Fig. 2 および 3 で X-750 M が X-750 より過時効になりやすい傾向を示したのは、微細な γ'' あるいは γ' 相の成長とその後の粗大化による過時効のため以外に、X-750 M では Photo. 3 の C および D のように粗大な δ 相が生成、成長し、 γ'' 相の消失に伴う軟化が複合して現れた結果である。

Photo. 4 は 1073 K 時効材の電顕組織である。1073 K 時効材では X-750⁴⁾ あるいは X-750 M でも Photo. 1, 2 および 3 に示した 893~993 K 時効材とは異なり、B に示すように γ'' 相が母相中に均一に生成することはなかった。 γ'' 相は主に転位を優先的な析出サイトとして析出し、時効時間の経過と共に急速に成長した。しかも 36 ks 以内に主に粒界から δ 相の生成が起り、36 ks 以降 C, D では γ'' 相は既に消失し、 δ 相と γ 相の組織となった。Fig. 2 および 3 において、1073 K 時効材が十分硬化しなかった理由は、この時効温度では γ'' 相の析出量が激減し、しかも短時間に γ'' 相が成長し、その後の粗大 δ 相の急成長により、 γ'' 相による強化機能が消失したためと考えられる。

X 線回折による析出相の同定を行うために、各時効材の電解抽出残渣を解析した例を Fig. 3 に示す。これは 1073 K, 36 ks 時効材の結果を示したものである。比較のために X-750 の解析結果も併記してある。X-750 では γ' 相のみが検出されたのに対して、X-750 M では γ' 相は無く、 γ'' 相と δ 相および少量の NbC が検出された。X-750 M の δ 相は 893 K のような低温

時効材あるいは高温時効材でも時効時間の短い場合には検出されなかった。NbC は固溶化熱処理のままでも同程度検出され、時効とは直接関係のない相であった。X 線回折の結果は前述の電顕組織観察の結果と一致しており、X-750 M では γ' 相の析出が十分に抑制され、代わりに γ'' 相の析出とその後の δ 相の生成と成長のあることが明白となった。

以上の結果から、時効硬化曲線と組織変化を対比すると、硬さの上昇開始と γ'' 相の検出される時期が良く一致し、その後の硬化と γ'' 相の成長ならびに δ 相の析出に伴う硬さの急激な低下が良く対応することから、時効硬化と析出相の間には密接な相関のあることが明確となった。

Photo. 5 は X-750 M の 943 K, 360 ks 時効材の電顕組織と制限視野電子回折像を示したものである。 γ'' 相が粒内に多数析出しているのが観察される。SAED によると電子線は [001] 方向から入射しており、母相 γ の回折斑点以外に γ'' 相の存在を示す (1/2 0), (010) などの超格子斑点が確認された。組織写真から γ'' 相粒子のアスペクト比 q (= 直径/厚み) を求めると $q = 7.81$ が得られ、これより 943 K, 360 ks 時効材の γ'' 相の占める体積率 V_f を求めると、33.4% が得られた。

ところで、析出した γ'' 相の平均粒径と時効によるマイクロピッカース硬さの増加量の相関を検討したところ、Fig. 4 を得た。粒径の小さい時点では硬化への寄与は小さいが、平均粒径が 25~30 nm 近傍で最も硬化

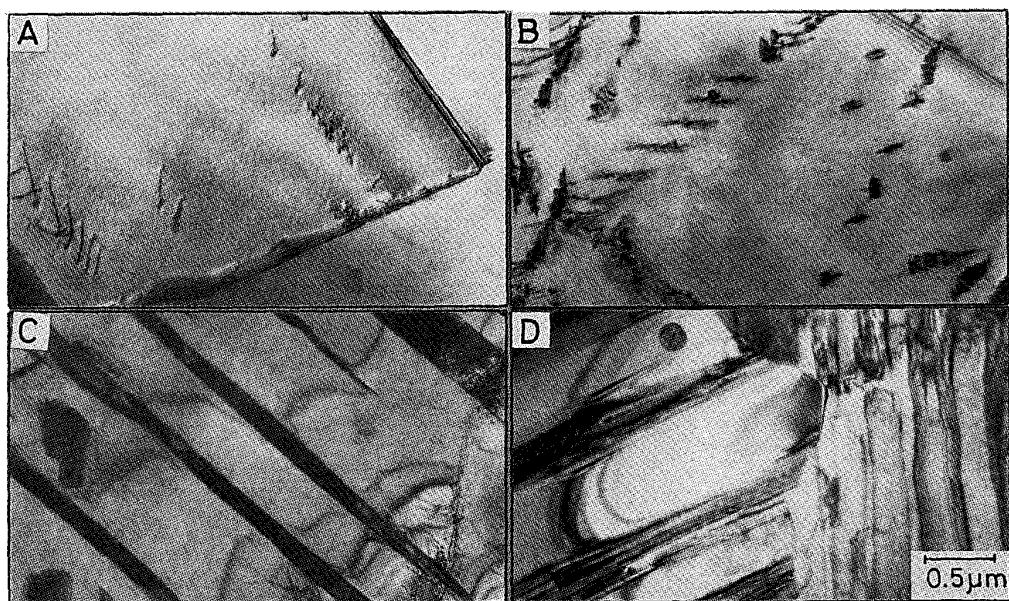
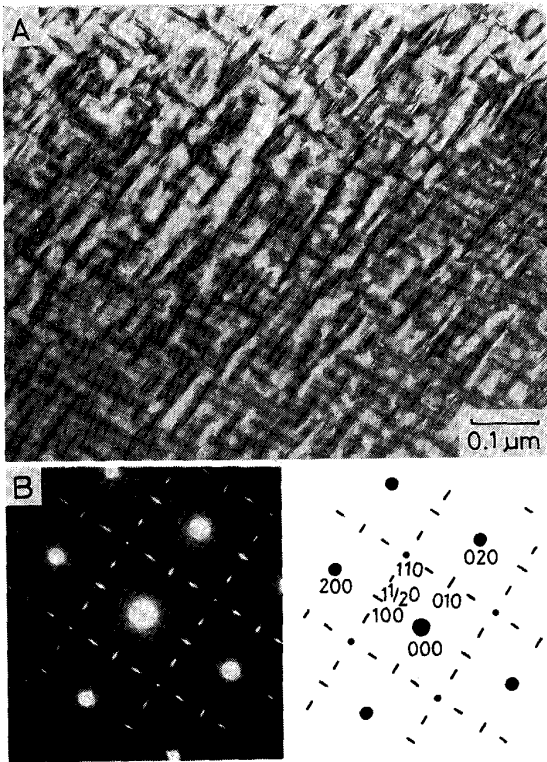


Photo. 4. Transmission electron micrographs of X-750 M aged at 1073 K for 0.36 : A, 3.6 : B, 36 : C and 360 ks : D.



Beam along [001] A: Bright field image
B: Selected-area electron diffraction pattern

Photo. 5. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of X-750 M aged at 943 K for 360 ks.

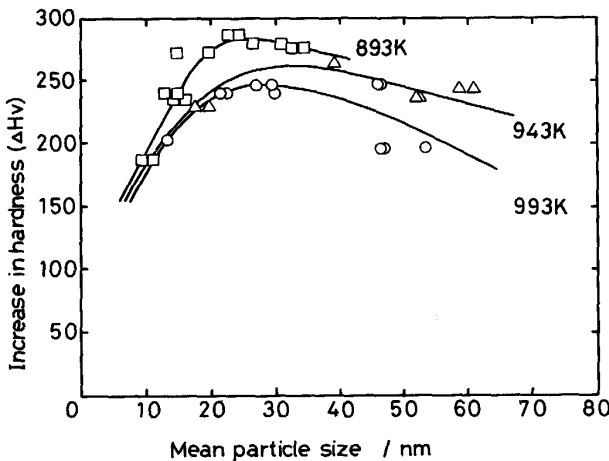


Fig. 4. Relations between increase in hardness and mean diameter of γ'' precipitates in X-750 M.

することを示した。顕著なものでは約 HV 280 の増加を示した。 γ'' 相が成長、粗大化し、これ以上大きくなると漸次軟化した。X-750 の γ' 相の場合⁴⁾に約 20 nm で最も硬化し、顕著なものでは約 HV 230 硬化したのに比較すると、最も硬化する時の平均粒径は幾分か大きく、その硬化の程度も大きい特徴があった。同じ平均粒径であっ

ても高温時効の方が低温時効に比較して硬化の程度が小さいのは、前者ほど γ'' 相の核生成頻度が小さく、析出密度が小さいこと、また母相の固溶量が増すために析出量が少ないことによると考えられる。

3.3 γ'' 相の成長速度

前報⁴⁾でも述べたが、母相中に微細に分散した円板状析出粒子が体積拡散律速に基づいた LSW の理論に従って成長する場合、分散粒子の成長は式(1)に従うと言われている。

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = \frac{128\sigma q D C_e V_m^2}{9\pi R T} t = K'' t \dots \dots \dots (1)$$

ここで \bar{d}_0 , \bar{d} はそれぞれ成長開始時および時間 t 後の分散粒子の平均直径、 σ は分散相と母相の間の界面エネルギー、 q はアスペクト比、 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分散相と平衡する母相中の溶質原子濃度、 V_m は分散相のモル容積、 R は気体定数、 T は絶対温度、 K'' は成長速度定数である。

X-750 M で確認された γ'' 相粒子の成長過程に式(1)を適用した。得られた γ'' 相の平均粒径 \bar{d}_γ と時効時間 t の 1/3 乗の関係を Fig. 5 に示す。いずれの温度で時効した場合でも、 \bar{d}_γ と $t^{1/3}$ の間には直線関係が成立し、 γ'' 相の成長が Ostwald 成長に従い、体積拡散律速による成長であることを暗示している。各直線はいずれも $\bar{d}_{0\gamma} < 0$ を示し、X-750 に析出した γ' 相で $\bar{d}_{0\gamma} = 0$ を示した結果とは幾分異なり、 γ'' 相の析出には多少の遅れがあることを示している。これは Fig. 1 の時効硬化曲線で、X-750 M が X-750 に比較して短時間側での時効硬化が十分に発現しない結果と一致している。

γ'' 相の成長が体積拡散律速であることを暗示したことから、式(1)の K'' は式(2)で表される。

$$K'' = \frac{128\sigma q D_0 C_e V_m^2}{9\pi R T} \exp(-E/RT) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 D_0 は拡散の頻度因子、 E は拡散の活性化エネルギーである。式(2)で σ , q , D_0 , C_e , V_m の温度依存性が小さく無視できると仮定すると、式(2)の Arrhenius プロットの直線の勾配から E を知ることができる。

Fig. 6 は Fig. 5 で得られた γ'' 相の成長速度定数 K'' を Arrhenius プロットしたものである。結果はほぼ 1 本の直線で近似できる。比較のため、 γ'' 相を析出する Ni 基合金のこれまでに報告されている結果も併せて Fig. 6 に示した。X-750 M の結果は、HAN らの報告⁹⁾したインコネル 718 より直線の勾配は大きく、著者らが報告したインコネル 718, 718 M⁶⁾および RAGHAVAN の Cu-Ni-Nb 合金¹⁰⁾の結果に近い。比較した Ni-Cr-

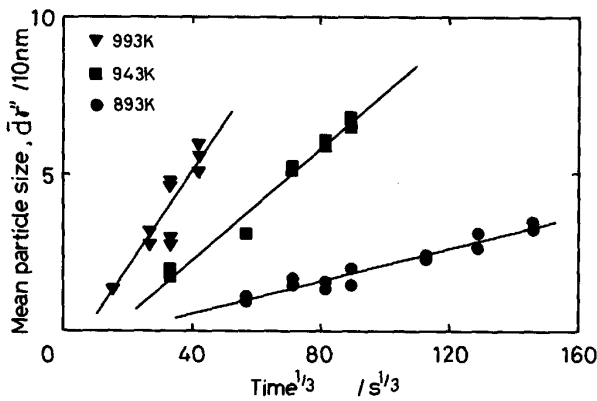
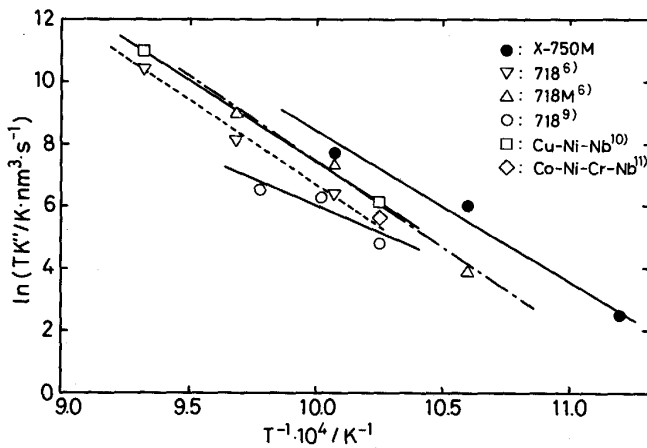


Fig. 5. Variations in mean diameter of γ'' precipitates in X-750 M with (aging time) $^{1/3}$ at various aging temperatures.



K'' : Rate constant T : Temperature

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

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

Alloy	X-750M	Inconel 718	718M ⁽⁶⁾	Cu-Ni-Nb ⁽¹⁰⁾
Activation energy	397	451 ⁽⁶⁾ 298 ⁽⁹⁾	464	428

Fe系合金のうち、X-750 Mの γ'' 相の成長が最も速い。これはX-750 Mでは γ'' 相の成長を抑制すると考えられる⁶⁾ Al, Tiの含有量が少ないためであろう。Fig. 6の各直線の勾配から得られた γ'' 相の成長の活性化エネルギーを一括して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397 kJ/molはX-750 Mで得られている γ' 相のその281 kJ/mol⁴⁾とは大きく異なり、両析出相の成長を律速する拡散種が異なることを暗示している。X-750 Mの成長で得られた397 kJ/molはインコネル718および

718 Mで得た451, 464 kJ/molあるいはCu-Ni-Nb系で得られている428 kJ/molより小さいが、HANらがインコネル718で得た値よりかなり大きい値である。

前報⁶⁾でも述べたが、 γ'' 相の主成分は 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。X-750 Mの γ'' 相の成長に直接関与し得る元素としてはNi, Nb, Ti, Al, Cr, Mo, Feが挙げられる。本合金中の各元素の拡散の活性化エネルギーは明らかでないが、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281 (1143~1521 K), 257 (1377~1550 K), 268 (1383~1573 K), 272 (1373~1541 K), 288 (1423~1673 K), 253 (1173~1643 K)と報告¹²⁾されている。報告の無いNbに関するデータを除いて、本研究で得られた程度の大きな拡散の活性化エネルギーを持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/mol¹²⁾であることから、Ni中のNb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、本研究で得られた大きな活性化エネルギーはX-750 M中のNbの拡散律速を示唆することになる。これは γ'' 相の主成分が Ni_3Nb であり、また、これまでインコネル718, 718 MおよびCu-Ni-Nb系で大きな活性化エネルギーが得られていることと矛盾がない。

上述の解析ではX-750 M中の γ'' 相の成長速度を律速する拡散種としてNbの可能性あることを指摘したが、特定するにはまだ十分なデータが得られていない。したがってこれを明白にし、Ni基耐熱合金中の γ'' 相の成長の理解をさらに深めることが、今後に残された課題の一つである。しかし、本研究において、Al, Ti, Nb等が共存した多成分系のX-750 M合金においても、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Ni基合金と同様に、 γ'' 相の成長がLSWの理論でほぼ説明できることが明らかとなった。

なお、X-750 Mの性質を特徴付けるもう一方の析出相 δ 相の生成と成長については別に詳しく報告したい。

4. 結 言

Ni基耐熱合金インコネルX-750 (X-750)の析出強化相である γ' 相と他のNi基合金に見られる γ'' 相の生成、成長過程の相違を明白にするため、X-750のAl, Tiの大部分をNbで置換し、 γ' 相の析出を抑えて、 γ'' 相が析出する合金(X-750 M)を作成した。X-750 Mの時効過程と γ'' 相の析出、成長の関係を硬さの測定と電顕組織観察により詳細に検討した。さらに

γ'' 相の成長に Ostwald 成長機構に基づく LSW の理論を適用して、成長過程を速度論的に解析した。いずれも X-750 で得られた結果と比較、検討した。

本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) X-750 M を 893 K で時効すると、約 36 ks までは X-750 と類似した硬化挙動を示したが、その後の硬化は X-750 より顕著であった。993 K で時効すると時効初期の硬化は X-750 より遅れるが、最高硬さに達した後には γ'' 相が大きく成長し、さらに δ 相が析出して急速に軟化し、過時効となりやすい傾向が現れた。1073 K 以上の時効では短時間に γ'' 相の生成と消滅が起こり、その後は組織を粗大な δ 相が占めるようになるため、十分に硬化することはなかった。

(2) X-750 M の析出強化相は γ'' 相であり、 γ' 相の析出は認められなかった。この合金の 943 K、360 ks 時効材に析出した γ'' 相粒子の平均アスペクト比は 7.81 であり、 γ'' 相の占める体積率は 33.4% であった。

(3) X-750 M に析出した γ'' 相は平均粒径が 25~30 nm の時に最も硬化した。X-750 に析出する γ' 相のそれが約 20 nm であったのに比較して幾分大きい傾向があった。

(4) X-750 M の析出強化相である γ'' 相が時効時間の経過に伴い、安定相である δ 相に移行する傾向は、X-750 の γ' 相が安定相の η 相に移行する傾向よりかなり強い。

(5) X-750 M に析出する γ'' 相の成長は拡散律速に基づいた Ostwald 成長に従った。成長の見掛けの活性化エネルギーとして 397 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. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1415
- 2) C. CASTANI and V. LUPINC : La metallurgia italiana, **7/8** (1977), p. 306
- 3) A. K. SINHA and J. J. MOORE : Metallography, **19** (1986), p. 75
- 4) 草開清志, 長浜秀信, 王 理, 大岡耕之: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1354
- 5) C. T. SIMS, N. S. STOLOFF and W. C. HAGEL : Superalloys II, High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power (1987), p. 165 [John Wiley & Sons]
- 6) 草開清志, 王 理, 大岡耕之, 山田廣一: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1341
- 7) I. M. LIFSHITZ and V. V. SLYOZOV : J. Phys. Chem. Solids, **19** (1961), p. 35
- 8) C. WAGNER : Z. Electrochem., **65** (1961), p. 581
- 9) Y. HAN, P. DEB and M. C. CHATURVEDI : Met. Sci., **16** (1982), p. 555
- 10) M. RAGHAVAN : Metall. Trans. A, **8** (1977), p. 1071
- 11) M. C. CHATURVEDI and D. W. CHUNG : Metall. Trans. A, **10** (1979), p. 1579
- 12) 金属データブック (日本金属学会編) (1974), p. 25 [丸善]