

Ni-18Cr-16Fe-5Nb-3Mo合金に析出する γ'' 相の形態

草開 清志*・早川 到*²・池内 執一*²・大岡 耕之*

Morphology of γ'' Precipitates in Ni-18Cr-16Fe-5Nb-3Mo Alloy
Kiyoshi KUSABIRAKI, Itaru HAYAKAWA, Shuuichi IKEUCHI and Takayuki OOKA

Synopsis : The morphology of γ'' precipitates extracted from a nickel-base superalloy, a modified Inconel 718 type alloy (718M), was investigated mainly by transmission electron microscopy (TEM). The TEM images using carbon extracted replica of γ'' precipitates were clearer than those using electropolished thin film. The γ'' precipitates were disc-shaped in the early stage of aging and became rectangular-shaped plates in latter at up to 1033K, while they grew in 'propeller'-shaped plates with preferential growth along $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ directions in latter at 1073K. The morphology changes of the γ'' precipitates with the increase in aging time and temperature were dependent not only on the size of them but also on the chemical composition of the alloy.

The internal fringe contrast due to stacking faults on $\{112\}$ plane of γ'' phase was not observed in the γ'' precipitates in the 718M unlike in a Ni-15Cr-8Fe-6Nb superalloy previously reported.

Key words : nickel-base alloy ; superalloy ; Inconel 718 ; gamma double prime phase ; precipitation ; morphology ; extraction replica.

1. 緒言

Inconel 718は析出強化型のNi-Fe基耐熱合金である。主な析出強化相はL1₂型の結晶構造をとる γ' 相[Ni₃(Al, Ti) : FCC]とDO₂₂型結晶構造の γ'' 相[Ni₃Nb : BCT]である^{1)~3)}。著者らはInconel 718中の γ' 相の析出を抑制し、 γ'' 相のみを析出させる目的でAlとTiの大部分をNbで置換した合金(以後718Mと呼ぶ)を試作した。既に718Mの時効硬化過程と 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、Inconel 718に相当する合金の結果と比較して、詳しく報告してきた⁴⁾。

一般に γ' および γ'' 相は母相 γ の $\{100\}$ 面と $\langle 100 \rangle$ 方向を共有し、 γ と整合して析出し、前者は球状もしくは立方体状、後者はc軸が γ'' 相の板面に垂直な薄い板状の形態で析出する特徴がある²⁾³⁾⁵⁾。時効に伴う析出相の形態については、 γ' 相に関して、母相 γ との格子ミスマッチが約0.5%を超えると球状から立方体状に移行すると言われ⁶⁾、このような形態変化を示す合金例が数多く報告されている^{7)~12)}。さらに合金によっては長時間時効で γ' 相は立方体状から針状ないしは板状¹³⁾、あるいはまた、立方体状から配列した立方体群を経て、最終的には樹枝状¹⁴⁾にまで変化する場合のあることが報告されている。一方、 γ'' 相については、 γ'' 相の板面の母相との格子ミスマッチが約0.8%¹⁵⁾ないしは2.86%¹⁶⁾とされ、整合ひずみエネルギーが γ'' 相の形態に影響する可能性のあることは十分に考えられる。しかし、 γ'' 相の形態に関しては

KirmanらのFe-Ni-Cr-Nb合金の報告¹⁵⁾¹⁷⁾と著者らのNi-15Cr-8Fe-6Nb合金(X-750Mと呼ぶ)の報告¹⁸⁾¹⁹⁾がある以外に、 γ'' 相の形態と格子ミスマッチの相関等を詳しく調査した報告は無い。

本研究では前報のNi基合金のX-750Mとは γ'' 相と γ 相の格子ミスマッチの程度が異なることが予想される718Mについて、時効に伴って成長する γ'' 相の形態変化を詳しく調査した。

2. 実験方法

供試材はInconel 718と主成分がほとんど同じであるが、 γ' 相の析出を抑制し、 γ'' 相のみの析出を促進する目的で、TiとAlの含有量を少なくした組成の合金(718M)である。化学成分をTable 1に示す。

供試材は真空溶製後、1373Kで2回の熱間圧延および1298Kで600s加熱、水冷し、圧下率83%の冷間圧延により、板厚0.5mmの冷延板にしたものを用いた。この冷延板を0.5mm×

Table 1. Chemical composition of the alloy (mass%).

Ni	Cr	Fe	Nb	Ti	Al	Mo	Si
55.45	18.39	16.33	5.43	0.076	0.074	2.93	0.12
Mn	C	B	P	S	N	O	
0.11	0.048	0.0023	0.004	<0.001	0.0005	0.0055	

平成5年9月20日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Sep. 20, 1993; Accepted on Jan. 14, 1994)

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

* 2 富山大学大学院生 (Graduate Student, Toyama University)

15mm×15mmの大きさに切断した後、1373Kで1.8ks真空加熱後水冷の固溶化熱処理を施し、これを真空中、943-1073Kで最大720ks時効して試料とした。

各時効材の微視組織ならびに析出した γ'' 相の形態は試料薄膜ならびに γ'' 相のカーボン抽出レプリカを作成して、加速電圧200kVの透過型電顕による組織観察から明らかにした。薄膜試料は時効材を28%過酸化水素水+11%硫酸+9%フッ化水素酸+5%硝酸+8%塩酸+39%水混合液による化学研磨で厚さを約30 μm にした後、双ジェット電解研磨(60V, 0.5A/cm²)を行って得た。電解研磨液は90%酢酸+10%過塩素酸混合液を用いた。

γ'' 相のカーボン抽出レプリカは、時効材を化学研磨で片面を0.1mm溶解した後、電解抽出(2.0V, 0.27A/cm²)を行ない、析出相を二段レプリカ法で抽出する方法で作成した。電解抽出液は前報¹⁸⁾と同様に1%クエン酸+1%硫酸アンモニウム水溶液を用いた。

3. 結果と考察

3.1 電顕組織

Fig. 1は718Mの993Kにおける3.6ks: Aおよび360ks時効材: Bの透過電顕組織を示したものである。3.6ks時効材: Aで既に微細な γ'' 相が母相中に均一に生成している。A→Bと時効時間の経過と共に γ'' 相は漸次成長し、逆に粒子数密度は減少している。360ks時効材: Bでは γ'' 相は100nm程度までに成長している。Bには示されていないが、この時効条件では、 γ'' 相以外に場所によりセル状の δ 相[Ni₃Nb:斜方晶]の生成が確認された⁴⁾。 δ 相は準安定相の γ'' 相に代わる安定析出相である。時効温度が低いと、 γ'' 相および δ 相の析出と成長には長時間を要し、時効温度が高いと、両相共に短時間で急速に成長した。なお、既報⁴⁾でも述べたように1073K程度の高温時効材では893-1033K時効材とは異なり、 γ'' 相

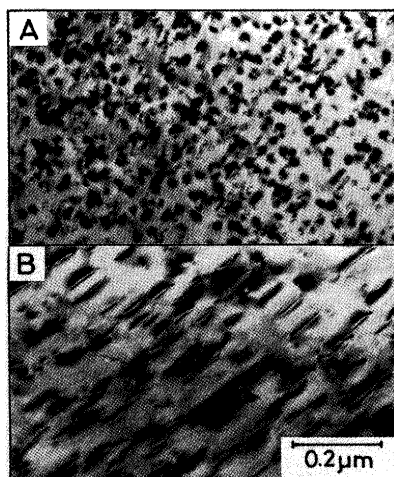


Fig. 1. Transmission electron micrographs of specimens aged at 993K for 3.6ks: A and 360ks: B.

は母相中に均一に生成することはなく、 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。そして、36ks以内に粒界から δ 相の析出が起こり、短時間で δ 相と γ'' 相の組織に移行した。

Fig. 2は993K, 180ks時効材の透過電顕組織と制限視野電子回折(SAD)を示したものである。Aは明視野像であり、細長い形態の γ'' 相が母相内に多数析出している。SADによると電子線は[001]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 1/2 0), (010)などの超格子斑点が確認される。Bは(100)回折斑点から得た暗視野像である。[100]や[010]方向に伸びた析出相が γ'' 相であることを示している。 γ'' 相は母相 γ の{100}に沿って(100) γ'' //(100) γ , [010] γ'' //[010] γ の方位関係を持ち、c軸方向の厚みが薄い板状の形態で析出することを示している。

なお、Fig. 2からも分かるように γ'' 相は薄膜試料で観察したのでは明視野像、暗視野像共に γ'' 相の板面に対して平行な方向からの形態すなわち厚み方向の形態は明瞭であるが、板面に垂直な方向からの形態は鮮明には観察されない傾向があった。多くの視野で γ'' 相の板面形状の観察を試みたが、ほとんど相違はなかった。この傾向は前報のX-750Mの場合と同様であった。そこで、718Mの場合でも γ'' 相の詳細な形態は薄膜試料の観察からは十分に把握できないと判断し、母相から γ'' 相を分離してカーボン抽出レプリカを作成することにした。

抽出レプリカの作成は、前報と同様に抽出時に γ'' 相の形態や大きさに影響を及ぼす恐れのない、1%クエン酸+1%硫酸アンモニウム水溶液を電解液として用い、カーボン抽出レプリカを作成することにした。

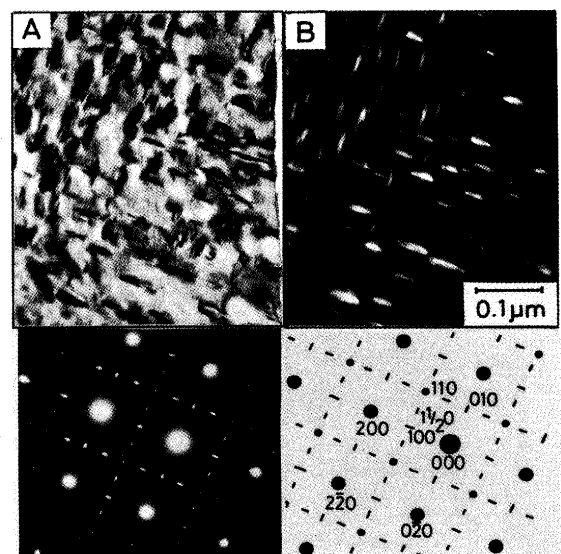


Fig. 2. Transmission electron micrographs and its selected-area electron diffraction pattern of the specimen aged at 993K for 180ks. Beam along [001].
A: Bright field image
B: Dark field image from (100) reflection

Fig. 3は993Kにおける36ks : A, 180ks : B, 360ks : Cおよび720ks時効材 : Dの γ'' 相のカーボン抽出レプリカ像である。36ks時効材 : Aにはほぼ円形の直径約35nmの微細な γ'' 相の存在が確認できる。所々に γ'' 相の板面にほぼ平行な方向から見た細長い形態のものも観察できる。180ks時効材 : Bでは γ'' 相はいく分成長し、形態は γ'' 相の板面にほぼ垂直な方向から見たもの以外に板面とほぼ平行な方向から見た形態のものも多数観察できる。180ks(B)→360ks(C)→720ks(D)と時効時間の経過と共に、 γ'' 相は漸次成長し、720ks時効材では大きなものでは直径約150nmに達した。形態は粒子が小さいうちは厚みの薄い円板状であったが成長と共に方形板状に移行する傾向が顕著に現われた。これまでの研究によると、多くの場合、 γ'' 相は円板状に析出すると考えられてきた²⁾³⁾⁵⁾が、本合金の抽出レプリカによる観察では γ'' 相は必ずしも円板状ではないことを示した。この傾向は前報のX-750Mの場合よりも一層顕著に現われた。なお、Fig. 3によると γ'' 相は成長に伴って、板面の直径が大きくなると共に、厚み方向の成長もあることを示している。これは

Inconel 718に相当する合金の薄膜試料で確認された傾向⁴⁾と一致している。

Fig. 4は1073Kにおける1.8ks : A, 10.8ks : B, 18ks : Cおよび28.8ks時効材 : Dの γ'' 相のカーボン抽出レプリカ像である。Fig. 3に比べて時効温度が高いために γ'' 相の成長は速い。この時効条件では、 γ'' 相は時効の比較的初期から厚みの薄い方形板状の形態を示し、時効時間の経過と共に急速に成長した。28.8ks時効材 : Dでは方形板の $\langle 110 \rangle_{\gamma''}$ 方向の優先的成長が顕著に進み、形態はKirmanらが言う¹⁵⁾¹⁷⁾ 'プロペラ状'を呈するまでになった。

Fig. 5は993K, 720ks時効材の析出相の抽出レプリカ像と粒子AのSADを示したものである。SADによると、電子線は $[001]_{\gamma''}$ 方向から入射しており、析出相は γ'' 相であることを示している。同様な形態を示す他の粒子についても、SADはいずれも γ'' 相であることを示した。抽出されたいずれの γ'' 相粒子もほぼ方形板状である。

Fig. 6は1073K, 28.8ks時効材の γ'' 相の抽出レプリカ像と中央の粒子のSADを示したものである。SADは抽出粒子

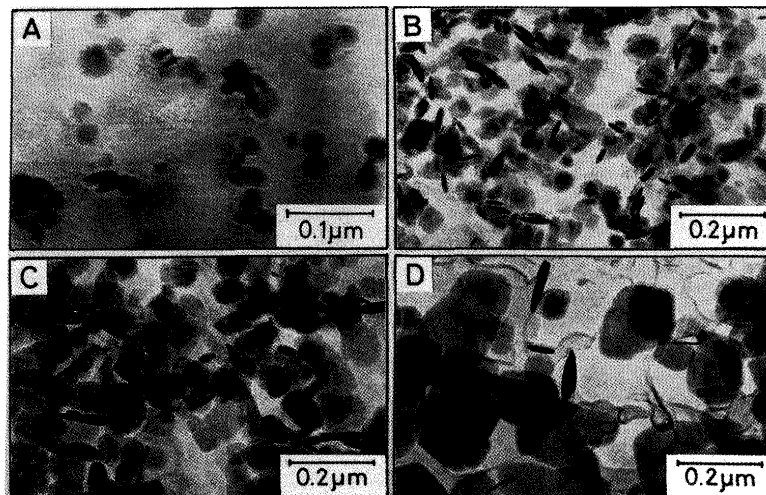


Fig. 3. Morphologies of γ'' precipitates extracted from specimens aged at 993K for 36ks : A, 180ks : B, 360ks : C and 720ks : D.

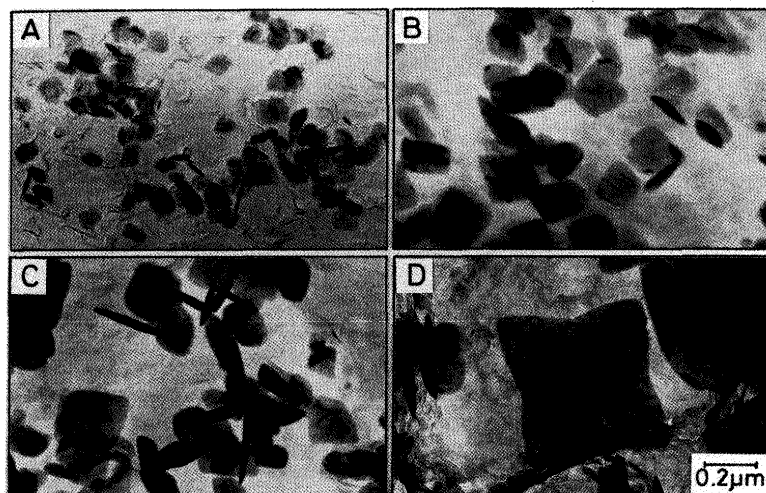


Fig. 4. Morphologies of γ'' precipitates extracted from specimens aged at 1073K for 1.8ks : A, 10.8ks : B, 18ks : C and 28.8ks : D.

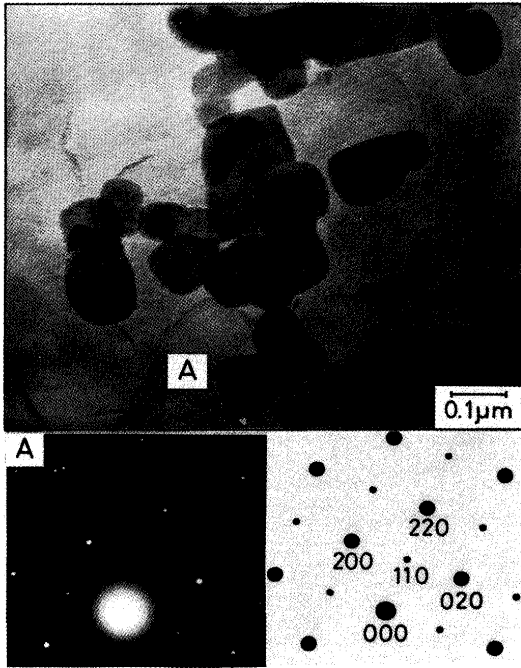


Fig. 5. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of γ'' precipitates extracted from the specimen aged at 993K for 720ks. Beam along $[001]$.

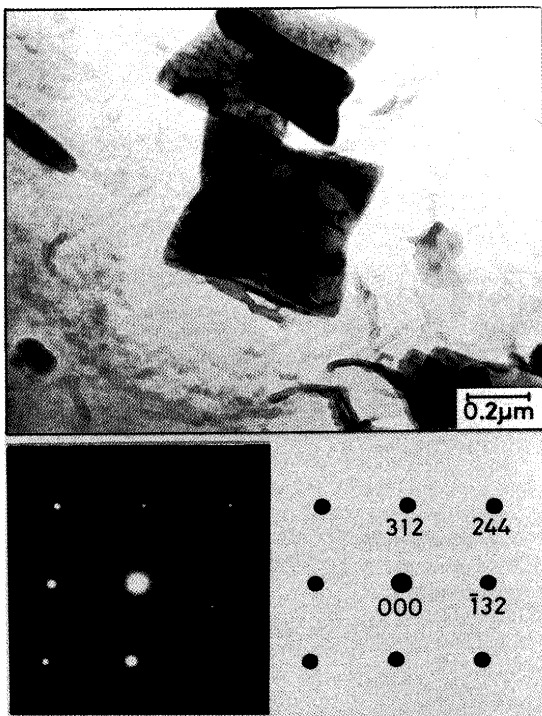


Fig. 6. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of γ'' precipitates extracted from the specimen aged at 1073K for 28.8ks. Beam along $[245]$.

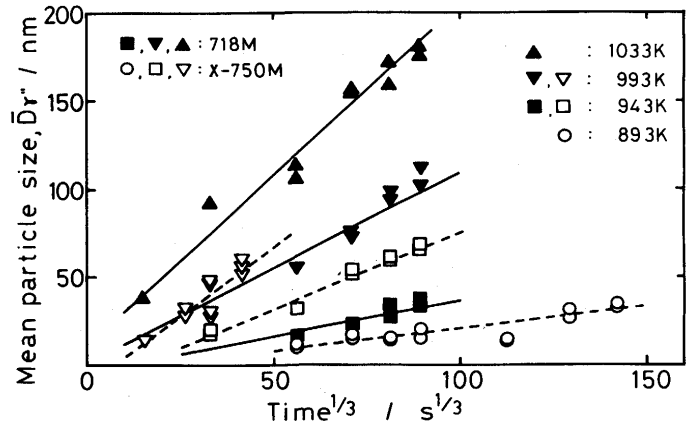


Fig. 7. Variations in mean particle size of γ'' precipitates in 718M and X-750M with (aging time) $^{1/3}$ at various aging temperatures.

3・2 γ'' 相の大きさと形態

Fig. 7は718M中に生成する γ'' 相の平均粒子径 $\bar{D}_{\gamma''}$ と(時効時間) $^{1/3}$ の関係(実線)を時効温度別に示したものである。比較のためにX-750Mで得られた結果(破線)もFig. 7に図示してある。718MおよびX-750M中に析出する γ'' 相の $\bar{D}_{\gamma''}$ と(時効時間) $^{1/3}$ の間には直線関係が成立すること、また、高温時効ほど成長速度が大きいことは既報で述べたとおりである⁴⁾²⁰⁾。なお、718Mの893K時効材については析出する γ'' 相粒子の成長が遅く、測定可能な寸法に達しなかったために、また、X-750Mの1033K時効材については析出した γ'' 相は短時間に δ 相に移行したために測定は行っていない。718MとX-750Mの結果を比較すると、同じ時効温度でもX-750Mの方が718Mより成長速度が大きいことを示している。そこで、両合金の最大720ks時効までに析出する γ'' 相の形態を比較してみると、時効初期は両者共に γ'' 相は薄い円板状で析出する訳であるが、893-1033K時効材では時効時間の経過と共に漸次、718Mは方形板状に移行し、X-750M⁸⁾は不定形板状もしくは楕円板状に移行する傾向があった。1073K時効材では後者は方形板状に移行したが、前者は方形板状を経てプロペラ状にまで変化する傾向があった。このように γ'' 相の板面形状は時効温度と粒子の大きさに密接な関係があることを示したことから、 γ'' 相の形状と合金組成の影響を明らかにするため、718MとX-750Mの時効温度が同じで比較的粒子径が近い γ'' 相について、両者の形状を比較してみたことにした。例として、X-750Mの993K、180ks：Aおよび1073K、18ks時効材：Bの抽出レプリカ像をFig. 8に示す。Aは平均粒子径が75-80nmで718Mの993K、360ks時効材(Fig. 3のC)に対応し、Bは平均粒子径が650nmで718Mの1073K、28.8ks時効材(Fig. 4のD、Fig. 6)にほぼ対応するものである。Fig. 8のAでは γ'' 相は不定形板状を示しており、718Mの993K、360ks時効材が角の丸い方形板状であるのとはかなりの相違がある。また、BではX-750Mの γ'' 相は718Mの1073K、28.8ks時効材(平均粒子径：約550nm)より大き

が γ'' 相であり、晶帯軸が $[\bar{2}45]$ であることを示している。 γ'' 相は約600nmと大きく成長し、プロペラ状を呈している。

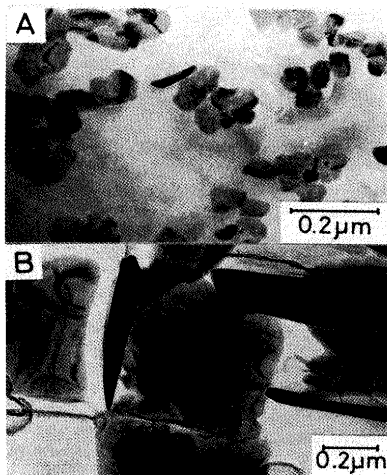


Fig. 8. Transmission electron micrographs of X-750M aged at 993K for 180ks: A and at 1073K for 18ks: B.

いにもかかわらず、方形板状に近く、718Mほどのプロペラ状にはなっていない。

このような結果は、時効に伴う γ'' 相の形態変化は γ'' 相の大きさに強く影響されるものの、単に大きさのみではなく、合金組成の相違に基づく γ'' 相の母相 γ との格子ミスマッチや両者間の弾性ひずみエネルギー等とも密接な関連があることを示唆している。

ところで、X-750Mでは1033K以下の時効材で γ'' 相が大きく成長した場合に粒子内部には互いに交差する縞状の模様を確認され、SADから $\{112\}_{\gamma''}$ に積層欠陥があることを示した¹⁸⁾。内部に積層欠陥をもつ γ'' 相の存在することはKirman¹⁵⁾¹⁷⁾もFe-Ni-Cr-Nb合金で報告している。五十嵐ら²¹⁾は時効後5%引張変形を加えたNi-Fe-Cr-Mo-Nb合金薄膜には γ'' 相中に同様の積層欠陥が生成することを報告している。しかし、時効した718Mの γ'' 相中にはいずれの時効温度、時間でも積層欠陥の生成は確認されなかった。 γ'' 相中に積層欠陥が生成する傾向は合金組成により異なるものと考えられる。

718Mに析出する γ'' 相の形態と γ'' /母相の格子ミスマッチの相関については別に詳しく報告したい。

4. 結言

Ni-Fe基耐熱合金Inconel 718のAl, Tiの大部分をNbで置き、 γ'' 相のみが析出強化相の合金(718M)を作製した。こ

の718Mの薄膜試料ならびに γ'' 相のカーボン抽出レプリカの透過電顕による組織観察から γ'' 相の析出形態を調査した。

本研究で得られた結果は次のとおりである。

(1)最大720ks時効した943~1033K時効材の γ'' 相は時効初期の粒子径が小さい時点では厚みのほぼ均一な薄い円板状の形態を取ったが、時効時間の経過と共に漸次成長し、形はしだいに方形板状に移行した。1073Kの高温時効材では、比較的初期から方形板状の形態で成長し、大きく成長した段階では $\langle 110 \rangle_{\gamma''}$ 方向の優先的な成長により、プロペラ状の形態にまで移行した。

(2)時効に伴う γ'' 相の形態変化は γ'' 相の大きさのみではなく、合金組成にも依存することが確認された。

(3)Ni-15Cr-8Fe-6Nb合金の場合とは異なり、718Mの γ'' 相中には943-1073K時効材のいずれの時効時間においても $\{112\}_{\gamma''}$ の積層欠陥の生成は認められなかった。

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。また、本研究の遂行に協力された富山大学工学部学生堀田博史君に深く感謝します。

文 献

- 1) E.L.Raymond: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p.1415
- 2) D.F.Paulonis, J.M.Oblak and D.S.Duvall: Trans. ASM, **62** (1969), p.611
- 3) Superalloys II, High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power, ed. by C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel, (1987), p.165 [John Wiley & Sons]
- 4) 草開清志, 王 理, 大岡耕之, 山田廣一: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1341
- 5) M.Chaturvedi and D.W.Chung: J. Inst. Metals, **101** (1973), p.253
- 6) W.C.Hagel and H.J.Beattie: Trans. AIME, **221** (1961), p.28
- 7) A.J.Ardell, R.B.Nicholson and J.D.Eshelby: Acta Metall., **14** (1966), p.1295
- 8) P.K.Rastogi and A.J.Ardell: Acta Metall., **19** (1971), p.321
- 9) A.K.Sinha and J.J.Moore: Metallography, **19** (1986), p.75
- 10) C.Hu and P.Ling: J.Mater. Sci.Lett., **6** (1987), p.1050
- 11) 草開清志, 長浜秀信, 王 理, 大岡耕之: 鉄と鋼, **75** (1989), p.1354
- 12) 草開清志, 張 小岷, 大岡耕之: 鉄と鋼, **79** (1993), p.113
- 13) M.Do, T.Miyazaki and T.Wakatsuki: Mater. Sci. Engrn., **67** (1984), p.247
- 14) R.A.Ricks, A.J.Porter and R.C.Ecob: Acta Metall., **31** (1983), p.43
- 15) I.Kirman: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), p.1612
- 16) Y.Han, P.Deb and M.C.Chaturvedi: Metal Sci., **16** (1982), p.555
- 17) I.Kirman and D.H.Warrington: Metall. Trans., **1** (1970), p.2667
- 18) 草開清志, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1369
- 19) 草開清志, 早川 到, 池内執一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **80** (1994), p.72
- 20) 草開清志, 新家伸一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), p.650
- 21) 五十嵐正晃, 西岡義之, 岡田康孝: 熱処理, **26** (1986), p.323