

Ni-15Cr-8Fe-6Nb合金に析出する γ'' 相の格子定数と組成

草開 清志*・池内 執一*²・小松 肇*³

Lattice Constants and Compositions of the γ'' Phase Precipitated in a Ni-15Cr-8Fe-6Nb Alloy

Kiyoshi KUSABIRAKI, Shuichi IKEUCHI and Hajime KOMATSU

Synopsis : The lattice constants of γ and γ'' phases and the composition of γ'' phase in a nickel-base superalloy, a modified NCF 3 type alloy (X-750M), are investigated by using an X-ray diffractometer and an analytical electron microscope with an energy dispersive X-ray (EDX) system. The measurement on the γ'' phase is carried out using γ'' precipitates extracted from the aged alloy. The relationship between the lattice constants and the composition of the γ'' precipitates is discussed in detail. The lattice constant of the γ phase decreases and those of the γ'' phase increase with aging time. The change in the lattice constants in various aging conditions suggests a change in the composition of the γ and γ'' phases. The γ'' phase is composed of nickel, niobium, chromium and iron. While the content of nickel in the γ'' phase increases with increasing aging time and reaches at a constant composition, 72mol%, after 72ks aging at 993K, the contents of chromium and iron decrease with increasing aging time and reach at constant values, 6.5mol% and 3mol%, respectively, after 72ks aging. The content of niobium maintains constant value of 18mol% regardless of aging time. A non-stoichiometric composition of γ'' phase suggests that the normal sites of nickel and niobium atoms are occupied by chromium and/or iron atoms. If nickel and niobium atoms occupy normal sites regardless of the sites of chromium and iron atoms, it is difficult to explain the change in lattice constants of the γ'' phase with aging time. If a part of nickel (including chromium and iron) and niobium atoms can be replaced each other site, it can be explained well.

Key words : nickel-base alloy ; superalloy ; Ni_3Nb ; gamma double prime phase ; lattice constant ; extraction replica ; composition.

1. 緒言

NCF 3(Inconel X-750)は γ' 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al}\cdot\text{Ti})]$:立方晶(P), L1_2 構造, 準安定相]の析出によって強化されるNi基耐熱合金である。著者らはNCF 3のAl, Tiの大部分をNbで置換し, 析出強化相を γ'' 相 $[\text{Ni}_3\text{Nb}]$:正方晶(I), DO_{22} 構造, 準安定相]に変えた合金(以後, X-750Mと呼ぶ)を作製した。そして, 既にこの合金の時効硬化過程, γ'' 相の生成と成長速度¹⁾, γ'' 相から δ 相 $[\text{Ni}_3\text{Nb}]$:斜方晶(I), DO_a , 安定相]への移行²⁾, セル状 δ 相の成長速度³⁾, γ'' 相の形態変化⁴⁾, 格子定数と γ''/γ 格子ミスマッチ⁵⁾, γ'' 相中の積層欠陥⁶⁾等について調査し, 報告してきた。これまでの研究によると, 時効によりX-750M中に析出する γ'' 相は薄い板状の形態を取り, Ostwald成長機構に従い成長することが明らかとなった。また, 母相 γ の格子定数は固溶化熱処理後が最も大きく, 時効に伴い漸次減少し, 所定時間経過後には一定値に達すること, ならびに γ'' 相については格子定数は時効時間の経過とともに漸次増加することが明らかとなった。 γ 相, γ'' 相は

共に格子定数に顕著な時効温度, 時効時間依存性のあることが確認されたことから, 両相の組成は時効に伴い漸次変遷すること, ならびに時効温度によっても相違のあることが推察された。

本研究ではX-750Mの時効に伴って析出する γ'' 相の格子定数と化学組成の関係をX線回折と分析電子顕微鏡のEDX分析により明らかにした。

2. 実験方法

供試材のX-750MはNCF 3と主成分は同じであるが, 析出強化相を γ' 相から γ'' 相に変えるためにTiとAlの大部分をNbで置換した合金である。合金の化学成分をTable 1に示

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

Ni	Cr	Fe	Nb	Ti	Al	Mo	Si	Mn	C	B	P	S	N	O
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

平成7年8月31日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Aug. 31, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 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 (現:日立金属(株)) (Graduate Student, Toyama University, now Hitachi Metals Ltd.)

* 3 (株)日鐵テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research Corp.)

す。供試材の作製手順はこれまでに報告したとおりである。²⁾ 板厚0.5mmの冷延板を15mm×15mmに切断し、1373Kで1.8ks真空加熱後水冷して固溶化熱処理を施した。これを真空中943-1073Kで最大720ks時効して試料とした。時効材ならびに析出した γ'' 相の格子定数はX線回折により決定した。時効材は表面を約100 μ mの深さまで化学研磨して実験に供した。 γ'' 相は1%クエン酸+1%硫酸アンモニウム水溶液を電解液として電解抽出(3.5V, 0.27A/cm²)した後、抽出液を最大孔径0.1 μ mのメンブランフィルターで濾過し、残渣を蒸留水で十分に洗浄後、乾燥して実験に供した。カーボン抽出レプリカを用い、 γ'' 相の組成を分析電子顕微鏡のEDX分析により決定した。電解抽出液は10%アセチルアセトン+1%テトラメチルアンモニウムクロライド+メタノール溶液である。X線回折による格子定数の測定法ならびにカーボン抽出レプリカの作成手順の詳細については既に報告^{4,5)}したとおりである。

3. 結果と考察

3.1 γ 相および γ'' 相の格子定数変化

時効したX-750Mの母相 γ と析出相 γ'' 相の格子定数の時効時間および時効温度依存性の詳細については既に報告⁵⁾したが、本報告でも重要なため簡単に説明する。

Fig. 1は固溶化熱処理後水冷材および943K, 993K, 1033Kおよび1073K時効材の各時効時間における、母相 γ の格子定数 a_0 の室温での測定結果を示したものである。固溶化熱処理後水冷材では a_0 は0.3583nmであるが、時効の開始とともに漸減し、しかも、高温時効ほど速やかに減少し、993K, 1033Kおよび1073K時効材でそれぞれ $a_0=0.3564, 0.3565, 0.3567$ nmとなる。943K時効材では720ks時効後も一定値に達するまでには至らない。時効に伴う母相の格子定数変化については、 γ'' 相を析出するNi-Co-Al合金⁷⁾, Ni-Al-Mo合金⁸⁾でも類似の傾向のあることが報告されている。

γ'' 相の格子定数の時効時間依存性を示す例として、993K

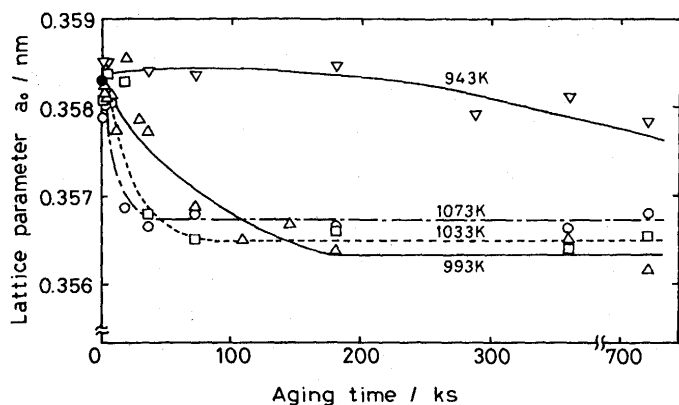


Fig. 1. Variations of lattice parameter a_0 of the γ matrix as a function of aging time.

時効材の結果をFig. 2に示す。Fig. 2には比較のため、母相 γ の格子定数も併記してある。 γ 相の a_0 は7.2ks時効材で0.3582nmであるが、時効時間の経過とともに減少し、180ks時効材ではほぼ一定値に達し、720ks時効材で0.3562nmとなる。 γ'' 相の a_0 および c_0 は7.2ks時効材でそれぞれ0.3652, 0.7468nmであるが、時効時間の経過とともに漸増し、72ks時効材ではそれぞれ0.3655, 0.7495nmになる。 c_0 の増加は a_0 のそれに比べて顕著である。準安定相の γ'' 相はこの温度では72ks以上経過すると大部分が安定相の δ 相に移行し、X線回折には γ'' 相の回折線は検出されなくなった。他の時効温度についても同様な測定を行ったが、高温時効の γ'' 相ほど a_0, c_0 は共に大きな値を示し、しかも c_0 には時効時間依存性が顕著に現れた。時効時間に対する a_0 および c_0 の変化の挙動はいずれの時効温度についても類似した傾向を示した。

X-750Mの γ 相および γ'' 相の格子定数は以上のような時効時間と時効温度依存性を示した。この結果は時効過程の両相の組成は固定したものではなく、 γ'' 相粒子が微細な状態から大きく成長する過程で、組成は漸次変遷することを示唆している。Calderonら⁹⁾はFe-Ni-Al-Mo合金で、Conleyら¹⁰⁾はNi-Al-Mo合金で、それぞれ β' (NiAl)相あるいは γ' 相が析出、成長する際に、時効時間の経過とともに β' 相あるいは γ' 相の格子定数が増加し、また、 β' (γ')/ γ 格子ミスマッチも増加する結果を得ている。本研究の γ'' 相にも類似した傾向があると言える。

γ'' 相はDO₂₂型の体心正方晶構造で主成分はNi₃Nbで表される。NiおよびNbの位置は大部分はこれら各元素が占める訳であるが、合金成分によってはNiとNbの一部は他の金属元素で置き換わる可能性がある。 γ'' 相に関する研究は無いが、 γ'' 相と析出挙動の類似した γ' 相についてはKriegeら¹⁰⁾, Ochiaiら¹¹⁾の報告がある。彼らによると、 γ' 相ではNi₃(Al·Ti)で表されるNiの位置はNi以外に少量のCo, (Al·Ti)の位置はこれら元素以外に少量のTa, Nbが置き換わること、ならびにMo, Fe, Crは両方の位置(Fe, CrはNiと(Al·Ti)位置にそれぞれ約1:1.3, 1:1.7の割合で置換する¹¹⁾)に

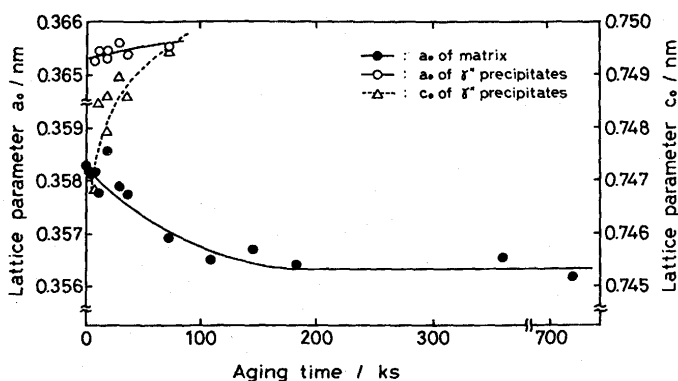


Fig. 2. Variations of lattice parameter a_0 of the γ matrix, and a_0 and c_0 of the γ'' precipitates as a function of aging time at 993K.

僅少置き換わると報告されている。 γ'' 相についても類似の現象が起り得るとすると、格子定数に時効時間あるいは時効温度依存性が現れたのは、 γ'' 相の成長過程ないしは時効温度の相違で γ'' 相中のこれら元素に移動があるためと考えられる。

3・2 γ'' 相の成長と組成変化

Fig. 3 は993Kの18ks : A, 72ks : B, 180ks : Cおよび360ks時効材 : Dの γ'' 相のカーボン抽出レプリカの透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による明視野像を示したものである。18ks時効材 : Aには直径が約20-30nmの微細な γ'' 相が多数存在している。写真には γ'' 相の板面にほぼ垂直な方向や平行な方向から見た形態のものが多数観察される。 γ'' 相は厚みの薄い円板状であることを示している。A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow Dと時効時間の経過とともに γ'' 相は漸次成長し、360ks時効材で

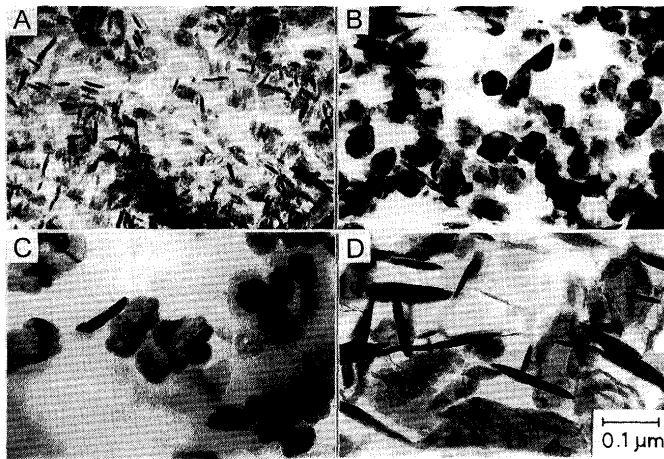


Fig. 3. Transmission electron micrographs of the γ'' precipitates extracted from X-750M aged at 993K for 18ks : A, 72ks : B, 180ks : C and 360ks : D.

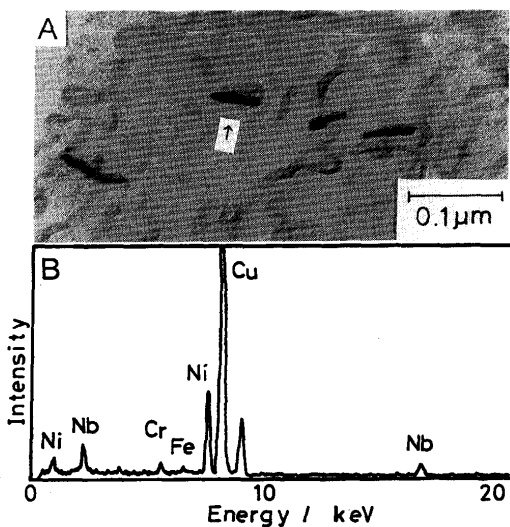


Fig. 4. Transmission electron micrograph : A and EDX spectrum : B of the γ'' precipitates extracted from X-750M aged at 993K for 72ks.

は大きなものでは直径が0.15 μ mを超す γ'' 相も観察される。 γ'' 相の板面形態は丸みを帯びているが、いびつな形態のものも多い。なお、この抽出レプリカ像には約36ks以降の時効材で生成が確認される安定析出相 δ 相については示されていない。943K, 1033K時効材についても同様な観察を行ったが、 γ'' 相の成長速度には差異が認められるものの、比較的類似した形態変化を示した。

Fig. 4 は993K, 72ks時効材に析出した γ'' 相のカーボン抽出レプリカのTEM像 : Aと矢印を付した γ'' 相のEDX分析の結果 : Bを示したものである。 γ'' 相は主にNiとNbから成り、少量のCrとFeを含むことを示している。AlやTiは検出されない。Cuの強いスペクトルはカーボン抽出レプリカを保持するCuメッシュに由来するもので、試料の成分とは無関係である。各時効材につき、約10個の γ'' 相粒子について同様な分析を行い、得られたEDXスペクトルの強度から γ'' 相を構成する各元素の含有量を見積ったところ、Fig. 5 に示す結果を得た。Fig. 5 によると、 γ'' 相は主にNiとNbから構成され、他にいずれもCr, Feをも含有することを示している。Ni量は時効初期には幾分少ないが、時効時間の経過に伴い増加し、36ks時効後にはほぼ一定値(約72mol%)に達する。Nb量は全時効時間にわたって一定(約18mol%)である。Cr, Fe量は析出初期には多いが時効時間の経過に伴い減少し、36ks時効後には一定値(それぞれ約6.5mol%, 約3mol%)

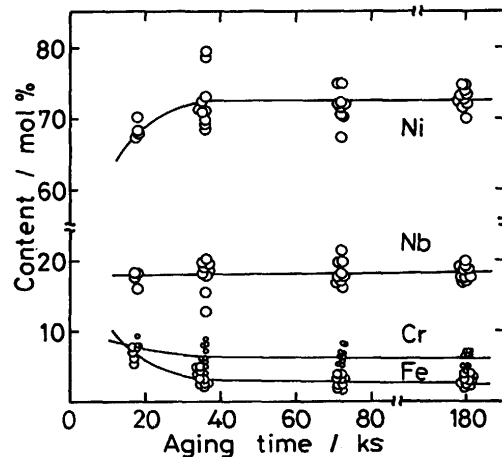


Fig. 5. Variations of Ni, Nb, Cr and Fe content in the γ'' precipitates as a function of aging time at 993K.

Table 2. Chemical composition of the γ'' precipitates extracted from X-750M aged at 993K (mol%).

	18ks	36ks	72ks	180ks
Ni	68.32	72.29	72.09	72.96
Fe	6.61	3.27	2.62	2.74
Cr	7.56	6.49	6.91	6.15
Nb	17.51	17.95	18.37	18.15

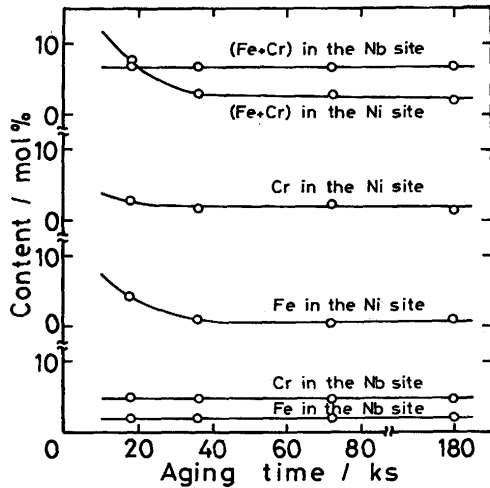


Fig. 6. Estimation of Fe and Cr content occupying in the Ni and Nb sites in the γ'' precipitates as a function of aging time at 993K.

に達する。FeはCrに比較して含有量は少ないが、時効時間に対する変化の程度は顕著である。Table 2はEDX分析によって得られた各時効材の構成元素の含有量を一括して示したものである。 γ'' 相の組成には明白な時効時間依存性のあることがわかる。

3・3 γ'' 相を構成する元素の占有位置

Table 2によると、 γ'' 相のNiは18ks時効材で68mol%、平衡到達材でも72mol%しか含まれておらず、化学量論組成の75mol%には達していない。Niサイトの一部は他の合金元素で置換されていることが推察される。Nbについてもいずれの時効材も18mol%しか含まれず、Nbサイトの一部、少なくとも7mol%以上のNbサイトは他の合金元素で置換されていることが推察される。

各格子サイトを占める元素の構成割合を見積もってみることにする。72ksおよび180ks時効材で得られた成分を γ'' 相の平衡到達値と考え、NiおよびNbは全てそれぞれの正規サイトを占めるものとする。また、簡便のためFeとCrにサイト占有傾向に差がないとする。両元素がNiとNbの各格子サイトを占める割合の最適値を各時効時間の分析値に基づいて計算すると、平衡到達材ではNiサイト：Nbサイトにそれぞれ1：3.37に配分するのが適当とする結果が得られた。Nb含有量に時効時間依存性が無いことから、平衡到達以前の時効材の γ'' 相では平衡値以上のFe, Crは全てNiサイトに入るものとし、各成分を配分すると、Fig. 6に示す結果が得られた。本解析によると、NbサイトのCr, Feは時効時間に依らず一定でそれぞれ4.74mol%、2.11mol%になった。NiサイトのCr, Feは18ks時効材で2.82mol%、4.50mol%であるが、時効時間の経過とともに減少し、180ks時効材でそれぞれ1.41mol%、0.63mol%になった。Crに比べてFeの変化の割合が顕著である。なお、このような解析は各成分の分析値を良く再現するが、いくつかの仮定を置いているため、

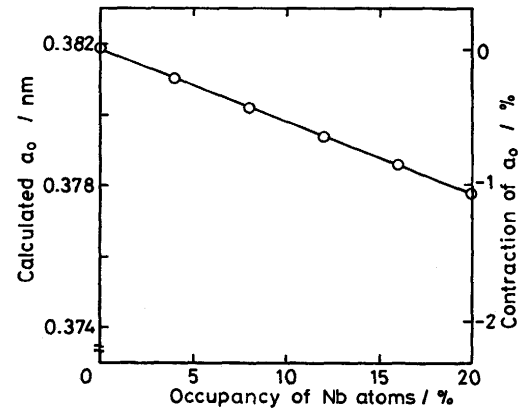


Fig. 7. Change in calculated lattice parameter a_0 and contraction of a_0 with occupancy of Nb atoms in the Ni sites in $\text{Ni}_3\text{Nb}(\text{DO}_{22})$ phase.

実際の占有状態を再現しているか否かはさらに検討する余地がある。

次に γ 相、 γ'' 相の格子定数の変化と γ'' 相の組成変化の関係を原子半径の観点から考察してみる。 γ'' 相の主要構成元素はNi, Nb, Cr, Feであり、それぞれの原子半径は0.124, 0.146, 0.127および0.126nmである。原子半径からは、 γ 相の時効時間の経過に伴う格子定数 a_0 の減少は過飽和固溶体から γ'' 相の析出に伴い、固溶していた過剰のNb, Cr, Feの濃度が減少したことを示すものと判断できる。しかし、 γ'' 相については時効初期はNi含有量が低く、時効時間の経過とともに含有量が高くなり、逆にCr, Feは時効初期に高い含有量で、時効時間の経過とともに減少する傾向がある。Nbには顕著な変化はない。CrやFeがNiサイトあるいはNbサイトのいずれの位置を占めるにしろ、時効初期の γ'' 相の各サイトの一部をCrやFeが占有し、時効時間の経過とともにCr, Feは γ'' 相から排出されて本来の元素に置き換わると考えると、原子半径の観点からは γ'' 相の格子定数変化を説明することはできない。Fig. 6に示した解析の場合でも計算から導出される格子定数はいずれの時効時間でもほぼ一定($a_0=0.375\text{nm}$, c_0 =不詳)であり、時効時間の経過に伴う格子定数の増加は期待できないことを示している。

Fig. 7は Ni_3Nb 構造(DO_{22})において、NiとNbの位置を両元素が相互置換する場合の置換割合と格子定数 a_0 の計算値の関係を示したものである。相互置換が起こると、 a_0 は置換割合の増加とともに漸次減少することを示している。この結果は時効初期の γ'' 相は長時間時効材のものよりもCr, Fe量が多いただけでなく、Ni(Cr, Feを含む)とNb原子は一部相互に置換して、規則度が低下している可能性があることを示している。Fig. 2に認められた γ'' 相の格子定数変化は時効初期に相互置換して析出した γ'' 相のNi(Cr, Feを含む)とNbが、時効時間の経過とともに正規サイトに移行し、規則度が向上するものと解釈される。

Fig. 7の相互置換割合と a_0 の変化の関係をを用いると、

993K, 18ks時効材中の γ'' 相は72ks時効材のそれに比べ, Nbサイトの約2%程度はNi原子と相互置換していると見積られる。

4. 結言

Ni基耐熱合金NCF 3 (Inconel X-750)の析出強化相である γ'' 相と他のNi基耐熱合金で知られている γ'' 相の時効強化に及ぼす相違を明らかにするために, NCF 3のAl, Tiの大部分をNbで置換して, 析出強化相を γ'' 相に変えた合金(X-750M)を作製した。X-750Mの時効材について, X線回折と分析電子顕微鏡のEDX分析により, 析出した γ'' 相の格子定数と構成元素の関係を明らかにした。

本研究で得られた結果は以下のとおりである。

(1) X-750Mに析出する γ'' 相の主成分はNiとNbであり,他にCr, Feをも含有する。Ni量は時効初期にはいくぶん少ないが, 時効時間の経過に伴い増加し, 36ks時効後にはほぼ一定値(993K時効材で約72mol%)に達する。Nb量は全時効時間でほぼ一定(同, 約18mol%)である。Cr, Fe量は析出初期には多いが時効時間の経過に伴い漸減し, 36ks時効後には一定値(同, それぞれ約6.5mol%, 約3mol%)になる。

(2) 時効初期材だけでなく長時間時効により格子定数が平衡値に到達した時効材においても, γ'' 相中のNiとNbは化学量論組成には達せず, Ni, Nbの各格子サイトはCr, Fe等で置き換わっていることが推察される。

(3) 時効時間の経過とともに γ'' 相の格子定数は漸増し, 明白な時効時間依存性を示すが, NiとNbが正規サイトを占めると考えると, 含有するCrやFeがいずれの格子サイトを占有するにしても測定される格子定数変化を説明することはできない。Ni(Cr, Feを含む)とNb原子は一部分相互置換している可能性がある。

最後に研究試料の溶製と加工に御協力戴いた新日本製鐵(株)光製鉄所技術研究部に深甚なる謝意を表す。御支援戴いた元富山大学工学部教授大岡耕之先生に感謝の意を表す。本研究の一部は(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興資金の助成により行われた。記して謝意を表す。

文 献

- 1) 草開清志, 新家伸一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), 650.
- 2) 草開清志, 新家伸一, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), 1745; ISIJ Int., **35** (1995), 524.
- 3) 草開清志, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **79** (1993), 1210; ISIJ Int., **35** (1995), 1502.
- 4) 草開清志, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **79** (1993), 1369; ISIJ Int., **36** (1996), 74.
- 5) 草開清志, 早川 到, 池内執一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **80** (1994), 72; ISIJ Int., **36** (1996) 3 掲載予定
- 6) 草開清志, 池内執一: 鉄と鋼, **81** (1995), 924.
- 7) C.K.L.Davies, P.Nash and R.N.Stevens: J. Mater. Sci., **15** (1980), 1521.
- 8) J.G.Conley, M.E.Fine and J.R.Weertman: Acta Metall., **37** (1989), 1251.
- 9) H.A.Calderon, M.E.Fine and J.R.Weertman: Metall. Trans. A, **19A** (1988), 1135.
- 10) O.H.Kriege and J.M.Baris: Trans. ASM, **62** (1969), 195.
- 11) S.Ochiai, Y.Oya and T.Suzuki: Acta Metall., **32** (1984), 289.