

# 安定化処理を施したAlloy 706の析出挙動と クリープ特性との関係

柴田 尚\*・主藤 祐功\*・吉野 勇一\*・高橋 達也\*<sup>2</sup>・石黒 徹\*<sup>2</sup>

Relationship between Precipitation Behavior and Creep Property of Stabilizing-treated Alloy 706

Takashi SHIBATA, Yukoh SHUDO, Yuichi YOSHINO, Tatsuya TAKAHASHI and Tohru ISHIGURO

**Synopsis :** For Ni-Fe-base superalloy 706, a stabilizing treatment between solution-annealing and age-hardening treatments has been proposed to improve its creep rupture life. The precipitation behavior of Alloy 706 was investigated in the present study and related with creep rupture properties. Samples taken from a gas turbine disk forging were solution-treated at 980°C for 3 h and stabilizing-treated in a range of 780 to 900°C for 1.5 h, followed by the double-aging at 720°C for 8 h and at 620°C for 8 h. Precipitation behavior of these samples was examined by SEM and TEM, and creep rupture tests were conducted at three conditions. Four kinds of intra-granular precipitates were identified: fine  $\gamma'$ - $\gamma''$  co-precipitates having the core of  $\gamma'$  being overlaid with  $\gamma''$  on its top and/or bottom, large  $\gamma'$ - $\gamma''$  co-precipitates having the core of  $\gamma'$  being completely covered with  $\gamma''$ , large  $\gamma'$  precipitates and fine  $\gamma''$  precipitates. At the grain boundary  $\eta$  was identified and found to be accompanied by a serrated grain boundary and denuded zone. Such precipitation behavior was significantly affected by stabilizing temperature, especially below 840°C, and so was creep rupture property accordingly. It is concluded that the best creep rupture properties are obtained when an optimum combination is established among intra-granular fine  $\gamma'$ - $\gamma''$  co-precipitates, intra-granular large  $\gamma'$ - $\gamma''$  co-precipitates, and the inter-granular  $\eta$  phase.

**Key words :** Ni-Fe-base superalloy; Alloy 706; stabilizing heat treatment; creep; precipitation; co-precipitate;  $\eta$  phase; grain boundary.

## 1. 緒言

地球環境問題を背景としたエネルギー環境から発電プラントの高効率化が進みつつあり、超々臨界圧あるいはガスタービン発電プラントはいずれも運転温度の高温化を指向している。それに伴って、タービンロータ、ディスク、ブレードなどの構造材料の研究開発が重要な課題として認識されている。

代表的な鍛造型Ni基超合金としてはAlloy 718が知られており、この合金はオーステナイト( $\gamma$ )マトリクス中に微細な $\gamma'$ 相や $\gamma''$ 相を整合析出させることにより、高温環境に於いても安定な組織と高い強度を有している<sup>1)</sup>。Alloy 706とはAlloy 718の改良合金であり、Ni, Cr, Nbを低減してTi, Feを増量しさらにMoを無添加とすることにより、偏析性の低減、優れた熱間加工性や機械加工性を特徴とする比較的新しい合金である<sup>2-4)</sup>。特に大型鋼塊の製造に適していることから、大型発電機部材として有望視されている<sup>5)</sup>。

Alloy 706では溶体化処理と時効処理との間に安定化処理

(Stabilizing Treatment)と称される中間的な熱処理が施される場合があり<sup>6)</sup>、粒界に析出物が生じることにより特にクリープ特性などの高温特性を向上する効果があると言われている<sup>2-4,7-9)</sup>。また、最近、我々は安定化処理の温度によりクリープ特性が著しく向上する場合と、逆に劣化する場合とがあることを見出した<sup>10)</sup>。

これらの現象は安定化処理により析出挙動が変化していることに起因していると考えられるが、その詳細な機構については必ずしも明らかにされていない。そこで、本研究では種々の温度で安定化処理を施したAlloy 706の析出挙動を透過型電子顕微鏡を用いて調査し、同時にクリープ試験を行なった。その結果を基に、安定化処理を施したAlloy 706の析出挙動とクリープ挙動との対応付けを試みた。

## 2. 実験方法

実験に供したAlloy 706の化学成分をTable 1に示す。供試材は真空誘導溶解炉(VIM)にて溶製した鑄造電極をエレ

平成8年3月14日受付 平成8年5月13日受理 (Received on Mar. 14, 1996; Accepted on May 13, 1996)

\* (株)日本製鋼所技術研究所 (Technology Research Center, The Japan Steel Works, Ltd., 1-3 Takanodai Yotsukaido 284)

\* 2 (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd.,)

Table 1. Chemical composition of Alloy 706.  
(mass%)

Ni	Fe	Cr	Al	Ti	Nb	B	C	N	Si	Mn	P	S
42.0	37.1	15.65	0.26	1.54	2.96	0.0034	0.0080	0.0046	0.05	0.02	<0.003	<0.005

クトロスラグ溶解炉(ESR)にて再溶解し、均質拡散処理を施した後に鍛造を行ない、大型タービンディスクとした鍛造材の一部より採取した。

980°Cで3hの溶体化処理を行なった後に、連続的に900, 870, 840, 810, 780°Cの5条件で1.5hの安定化処理を施し、空冷した。比較のために、安定化処理を行わずに溶体化処理のみを施した試験材も作製した。その後、全ての試験材に720°Cで8h, 620°Cで8hの二段時効処理を施し、炉冷した。なお、Alloy 706では一般的に安定化処理は溶体化処理後に一旦冷却し再度昇温して施される<sup>9)</sup>が、大型部材の場合に工業的に有利であることから、本研究では溶体化処理と安定化処理との間に冷材過程を経由させずに連続的に処理を行なった。

所定の熱処理を施した各々の試験材について、鏡面研磨後に50%王水エタノール溶液にてエッチングし、走査型電子顕微鏡(SEM)により析出挙動を観察した。さらに、10%硫酸エタノール溶液にて電解研磨法により薄片化した試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行なった。TEM観察は加速電圧200kVにて行ない、析出物同定には微小ビーム(ビーム径; 0.5~5 nm)による電子回折及びエネルギー分散型X線分析(EDS)を利用した。

クリープ試験は平行部直径6 mm, 標点間距離30mmの試験片を用いて、600°C/686.5MPa, 600°C/745.3MPa, 650°C/686.5MPaの3条件にて行なった。なお、その際、試験片の熱平衡を保証するために、各試験温度に達してから24hの均熱保持を行なった後に応力を付加した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3・1 SEM観察結果

各温度で安定化処理を施したAlloy 706の時効後のSEM観察結果をFig. 1に示す。安定化処理温度が900, 870°Cの場合には非安定化処理材とほぼ同一の組織であり、SEMオーダーでは粒内及び粒界には析出物は認められなかった。これに対して、840°C以下で処理を施した試料では粒内や粒界に明確に析出物が観察された。特に、粒界には互いに平行にセル状の析出物が出現し、それに伴って粒界は波状に湾曲していた。

#### 3・2 粒内のTEM観察結果

Alloy 706の粒内析出相としては $\gamma'$ 相(L1<sub>2</sub>, FCC like)であるとする報告<sup>2,3,7,8)</sup>と $\gamma''$ 相(DO<sub>22</sub>, BCT like)であるとする報告<sup>4,9)</sup>とがあり、 $\gamma'$ 相と $\gamma''$ 相とが同時に析出する可能性が

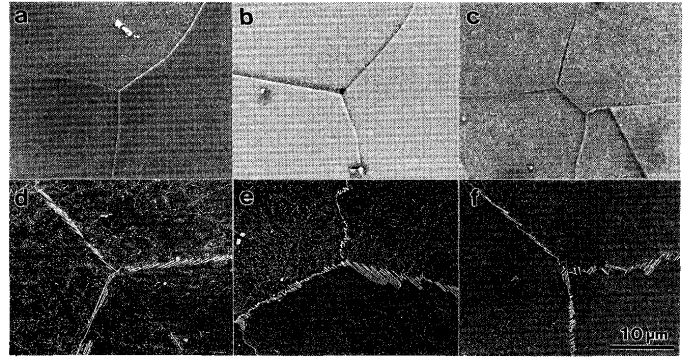


Fig. 1. SEM micrographs of Alloy 706 aged following the stabilizing treatment at various temperatures: (a) unstabilized, (b) 900°C, (c) 870°C, (d) 840°C, (e) 810°C and (f) 780°C.

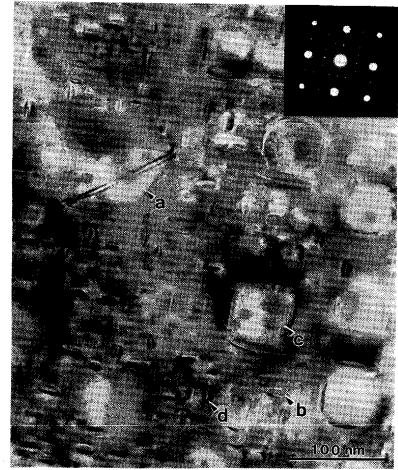


Fig. 2. TEM micrograph and selected area diffraction pattern of Alloy 706 stabilized at 810°C and aged.

あることも指摘されている<sup>11,12)</sup>。そこで、まず、粒内の強化析出相の同定を行なった。

810°C及び840°Cで安定化処理を施した後に時効処理した試料には、本研究で観察された全ての粒内析出相が出現した。810°Cで安定化処理を施した場合のTEM像をFig. 2に示すが、形状及び寸法の異なる数種類の析出物が存在し、制限視野回折像には $\gamma'$ 相あるいは $\gamma''$ 相の存在を示す規則格子反射が明瞭に認められる。そこで、微小ビーム法により各々の析出物の同定を行なったところ、粒内には次に示す4種類の析出相が存在した。

まず、Fig. 2中のaは $\gamma'$ 相であり、大きさは数100nm程度と粒内析出物としては比較的粗大であった。次に、Fig. 2中のbは $\gamma''$ 相であり、大きさは数nm程度と非常に微細であった。さらに、Fig. 2中に示すc及びdはAlloy 706に関する従来の報告では例の無い $\gamma'$ - $\gamma''$ 共析出相であることが判明した。cは二重立方体型の $\gamma'$ - $\gamma''$ 共析出相であり、数10nm程度の大きさであった。この共析出相は内部が立方体状の $\gamma'$ 相であり、



Fig. 3. TEM micrograph and selected area diffraction pattern of Alloy 706 stabilized at 780°C and aged.

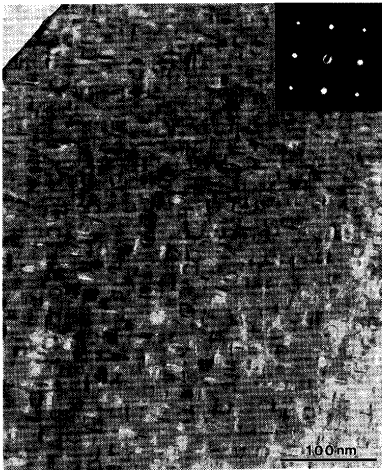


Fig. 4. TEM micrograph and selected area diffraction pattern of Alloy 706 unstabilized and aged.

その周囲を $\gamma''$ 相の層で被覆したような二重構造を有している。また、dは積層型の $\gamma'-\gamma''$ 共析出相であり、数nm程度と微細であった。この共析出相は中心部が $\gamma'$ 相であり、両側あるいは片側に $\gamma''$ 相を伴った積層状の構造を有している。

一方、Fig. 3には780°Cで安定化処理した場合のTEM像を示すが、粒内の析出物はほとんどが比較的大きな二重立方体型共析出相や $\gamma'$ 相であった。810°C及び840°Cで安定化処理した場合と比較して、微細な積層型共析出相や $\gamma''$ 相は極端に少なかった。また、Fig. 4には安定化処理を施さない場合のTEM像を示すが、微細な積層型共析出相及び $\gamma''$ 相のみが生じており、二重立方体型共析出相や $\gamma'$ 相は全く観察されなかった。900、870°Cで安定化処理した試料の粒内析出挙動は、この安定化処理を施さない試料とほぼ同様であった。従って、Alloy 706の粒内は安定化処理温度が低下するほど二重

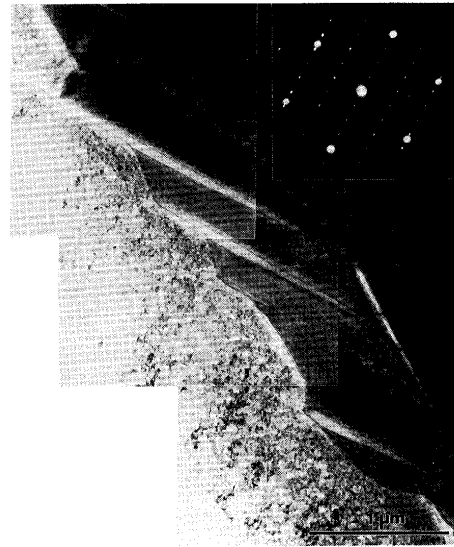


Fig. 5. TEM micrograph and selected area diffraction pattern of grain boundary in Alloy 706 stabilized at 810°C and aged.

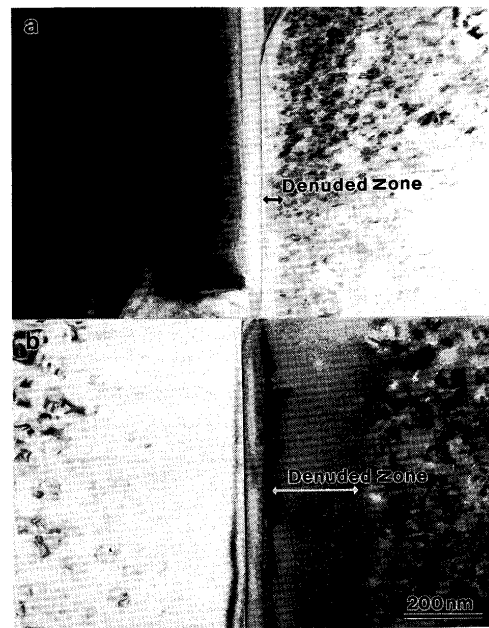


Fig. 6. TEM micrographs near the grain boundary of Alloy 706 aged after the stabilization at (a) 810°C and (b) 780°C.

立方体型共析出相が優勢となり、逆に安定化処理温度が高いほど積層型共析出相が優勢となる。

なお、TEM観察結果の詳細については別報にて報告予定である。

### 3・3 粒界のTEM観察結果

次に、同様の手法を用いて粒界に生じる析出物の同定を行なった。TEMオーダーの観察に於いても安定化処理温度が900、870°Cの場合や安定化処理を施さない場合には粒界には析出物の出現は認められず、840°C以下で処理した試料に

のみ粒界に析出物が観察された。典型例として、810°Cで安定化処理を施した試料の粒界付近のTEM像をFig. 5に示す。微小ビームによる電子回折及びEDSの結果から、この析出物は $\eta$ 相(DO<sub>24</sub>, HCP like)であることが判明した。また、Fig. 5に示す粒界近傍の制限視野電子回折像から、この $\eta$ 相とマトリックスの $\gamma$ 相とは $[011]_{\gamma} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\eta}$ ,  $(11\bar{1})_{\gamma} // (0001)_{\eta}$ で示す特定の結晶学的方位関係にあることが判明した。この結果はこれまでの報告<sup>9)</sup>と一致しており、 $\gamma$ 相と $\eta$ 相とは擬整合関係にあることを示している。Fig. 1に見られる粒界の湾曲は、 $\eta$ 相がこの方位関係を保ちつつ成長した反映であると考えられる。

$\eta$ 相の析出に伴う粒界近傍の挙動としては、 $\eta$ 相近傍に生じる粒内析出物の無析出帯の存在が挙げられる。Fig. 6に示すように、この無析出帯には $\gamma'$ 相、 $\gamma''$ 相、 $\gamma'-\gamma''$ 共析出相はほとんど存在しない。この層は $\eta$ 相の生成に伴ってマトリクス中のTiやNbの量が減少するために形成されることが考えられる。また、Fig. 6から明らかかなようにこの層の幅は840, 810°Cで安定化処理を施した場合には極く狭く数nm~十数nm程度であるが、780°Cで処理した試料では100nm以上に広がった。

### 3・4 析出挙動に及ぼす安定化処理の影響

以上述べてきたAlloy 706の析出挙動は、安定化処理温度により大きく3つのグループに分類することができる。グループAは安定化処理温度が900, 870°Cの場合であり、粒内、粒界共に析出挙動は安定化処理を施さない場合と同様の傾向を示す。粒内の析出物は微細な積層型共析出相と $\gamma''$ 相である。粒界は平滑であり、析出物は出現しない。グループBは安定化処理温度が840, 810°Cの場合であり、粒内には比較的大きい二重立方体型共析出相や $\gamma'$ 相が出現するが、依然として微細な積層型共析出相、 $\gamma''$ 相が優勢である。また、粒界には $\eta$ 相が析出し、それに伴って粒界は湾曲し、 $\eta$ 相の周囲にはわずかに無析出帯が出現する。グループCは安定化処理温度が780°Cの場合であり、粒内は二重立方体型共析出相がほとんどとなり、微細な積層型共析出相や $\gamma''$ 相は極端に少ない。同時に、無析出帯の幅が著しく拡大する。

### 3・5 クリープ試験結果

Fig. 7, 8, 9には3つの条件で測定したクリープ曲線を示すが、Alloy 706のクリープ特性は安定化処理温度により大きく影響されることが明らかとなった。但し、3条件共にその影響は同様の傾向を示しており、安定化処理の温度によってこれらのクリープ曲線は次の3つのグループに分類することができる。

グループAは安定化処理温度が900, 870°Cの場合であり、安定化処理を施さない場合とほぼ同様のクリープ特性を示した。グループBは処理温度が840, 810°Cの場合であり、クリープ寿命は著しく向上し、同時に破断伸びも大きくなった。グループCは処理温度が780°Cの場合であり、破断伸びはさらに向上するが、逆にクリープ寿命は著しく短くなっ

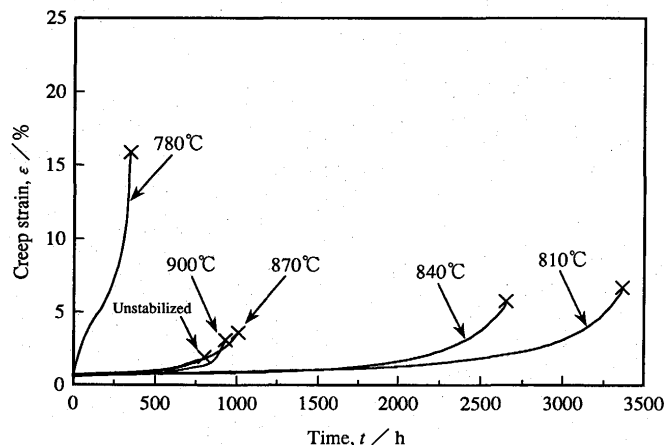


Fig. 7. Creep rupture curves of Alloy 706 tested at 600°C/686.5 MPa.

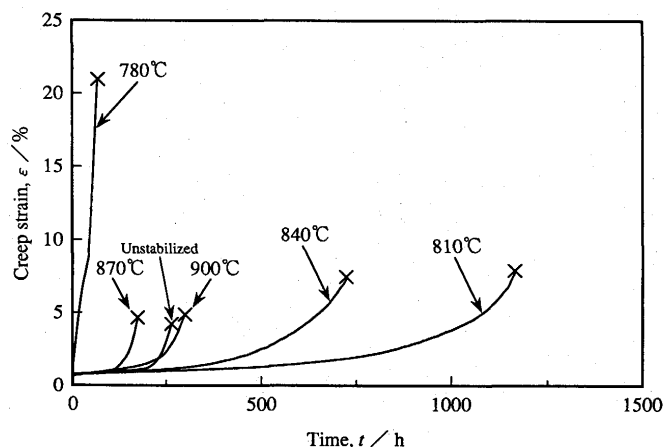


Fig. 8. Creep rupture curves of Alloy 706 tested at 600°C/745.3 MPa.

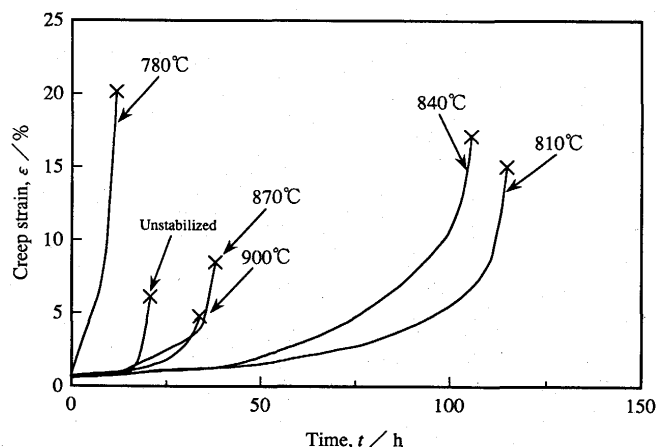


Fig. 9. Creep rupture curves of Alloy 706 tested at 650°C/686.5 MPa.

た。

### 3・6 クリープ特性と安定化処理との関係

このようにAlloy 706の析出挙動から見た安定化処理温度の分類は、クリープ特性から見た分類と全く同一の結果となることがわかった。従って、安定化処理温度による析出

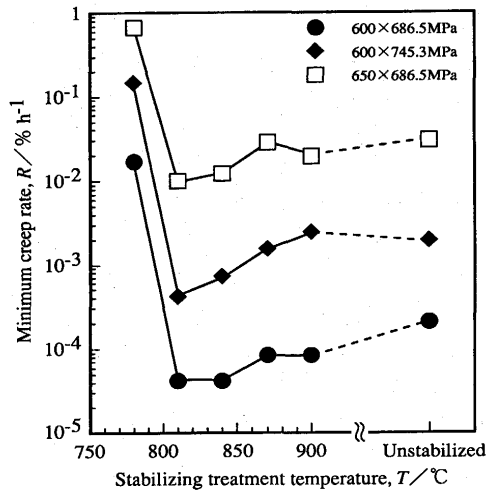


Fig. 10. Change in the minimum creep rate of Alloy 706 with stabilizing temperature.

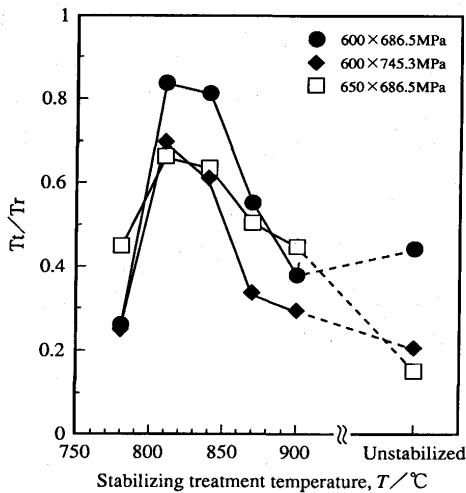


Fig. 11. Change in the relative duration of tertiarily creep to creep rupture life with stabilizing temperature.

挙動の変化はクリープ特性に強く反映していると言える。そこで、それらの対応付けを試みた。

グループAの析出挙動は安定化処理を施さない場合と本質的な変化が認められないため、結果的にクリープ特性にも大きな変化は無い。

これに対して、グループBでは著しいクリープ特性の向上が認められる。Fig. 7, 8, 9を基に、Fig.10には最小クリープ速度と安定化処理温度との関係、Fig.11には3次クリープ時間の全クリープ寿命に対する割合と安定化処理温度との関係をプロットして示す。Fig.10から最小クリープ速度はグループBの場合に最小となり、これはグループBの粒内の析出挙動と対応していると考えられる。この温度領域では粒内に寸法や形状の異なる析出物が混合析出することが影響していると示唆されるが、析出量自体の増加が粒内強化に寄与している可能性もあるため、この点に関してはさ

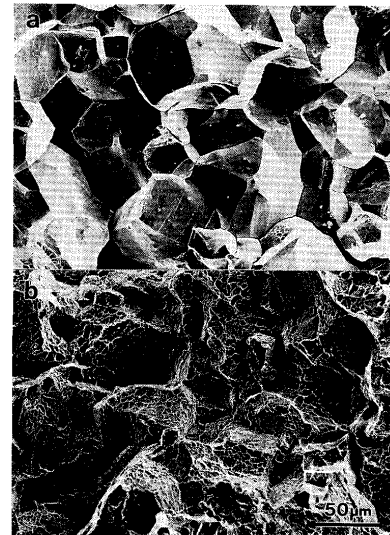


Fig. 12. SEM fractographs of ruptured Alloy 706 (a) unstabilized and (b) stabilized at 810°C.

らに詳細な研究が必要である。

また、Fig.11から明らかなように3次クリープ域の割合はグループAと比較してグループBの場合には著しく大きくなっており、粒界移動や破壊に対する高い抵抗力を示している。析出物による粒界強化作用は他のNi基合金に於いても報告されており<sup>21)</sup>、この温度範囲の安定化処理で析出する $\eta$ 相が粒界移動の妨げとなったりクラックの伝播を抑制するためであると推定される。特にAlloy 706では $\eta$ 相はマトリックスと擬整合的に析出するために、粒界を効果的にピンニングするであろう。また、粉末冶金法によるNi基合金では、粒界の湾曲がクラック伝播防止に非常に効果の高いことが報告されているため<sup>22,23)</sup>、 $\eta$ 相の成長に伴う粒界の湾曲という幾何的形狀の変化も3次クリープ域の延長に寄与していると考えられる。なお、粒界近傍の無析出帯については一般的には粒界破壊防止に対して悪影響を及ぼすと言われている<sup>24)</sup>。しかしながら、同種の合金であるAlloy 718に関して $\delta$ 相周囲の無析出帯の幅が狭い場合には逆にクラック進展防止になるとの報告もある<sup>24)</sup>ため、その幅がグループB程度の場合には好影響を及ぼしている可能性も高い。実際、Fig.12に示すようにクリープ破断後の破面のSEM観察から、グループAの場合には平滑な粒界を呈しているのに対して、グループBの場合には粒界は多数のディンプルに覆われており粒界の移動や破壊に対して強い抵抗力を示したことがわかる。

以上まとめると、グループBの著しいクリープ特性の改善は、粒内と粒界の析出挙動の2つの効果の相乗的寄与に基づくと言える。

一方、グループCの場合には著しいクリープ寿命の低下が認められた。Fig.10, 11から、粒内、粒界共に変形に対しての抵抗力が小さくなっていることがわかる。粒内の析出挙

動からは、析出物が比較的粗大な析出相のみであることが原因であると推定される。安定化処理時に粗大な析出物が過剰に出現することにより、本来時効処理時に析出すべき微細な析出物の量が極端に減少したことが粒内の変形抵抗の低下の主因であろう。また、粒界の析出挙動からは、無析出帯の幅が非常に拡大することにより、 $\eta$ 相の生成及びそれに伴う粒界近傍の析出挙動の変化による粒界強化作用が抑制されるためであると推定される。

#### 4. 結言

Alloy 706の析出挙動に及ぼす安定化処理の影響を調査するため、種々の温度で安定化処理した試料のTEM観察を行なった。同時にクリープ試験を行ない、析出挙動とクリープ試験との対応付けを試みた。その結果、以下の結論を得た。

(1) 安定化処理温度が900, 870°Cの場合には、粒内、粒界共に析出挙動は安定化処理を施さない場合とほぼ同様の傾向である。粒内の析出物は微細な積層型共析出相及び $\gamma''$ 相である。粒界は平滑であり、析出物は出現しない。従って、クリープ特性も安定化処理を施さない場合と同様の結果である。

(2) 安定化処理温度が840, 810°Cの場合には、粒内には二重立方体型共析出相や $\gamma'$ 相が出現するが、依然として微細な積層型の共析出相や $\gamma''$ 相が多い。また、粒界には $\eta$ 相が析出し、それに伴って粒界は湾曲し、 $\eta$ 相周囲にはわずかに無析出帯が出現する。これらの複雑な析出挙動の複合的効果により、クリープ特性は著しく向上する。

(3) 安定化処理温度が780°Cの場合には、粒内は粗大な二重立方体型共析出相が優勢となる。また、粒界近傍では、 $\eta$ 相周囲の無析出帯の幅が著しく拡大する。これらの析出挙動の変化に伴い、クリープ特性は逆に著しく劣化する。

#### 文 献

- 1) E.E.Brown and D.R.Muzyka: *Superalloys II*, ed. by C.T.Sims *et al.*, New York, John Wiley & Sons, (1987), 165.
- 2) H.L.Eiselstein: *ASM Tech. Rep.*, No.C 70-9.5 (1970), 1.
- 3) H.L.Eiselstein: *Met. Eng. Q.*, (1971) November, 20.
- 4) E.L.Raymond and D.A.Wells: *Proc. 2nd Int. Conf. on Superalloys-Processing*, Columbus, Metals and Ceramics Information Center, (1972), N-1.
- 5) P.W.Schilke, J.J.Pepe and R.C.Schwant: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1994), 1.
- 6) Inconel 706, Undated brochure obtained from The International Nickel Company, (1974).
- 7) J.H.Moll, G.N.Maniar and D.R.Muzyka: *Met. Trans.*, 2 (1971), 2143.
- 8) J.H.Moll, G.N.Maniar and D.R.Muzyka: 同上, 2153.
- 9) L.Remy, J.Laniese and H.Aubert: *Mat. Sci. Eng.*, 38 (1979), 227.
- 10) T.Takahashi, T.Ishiguro, K.Orita, J.Taira, T.Shibata and S.Nakata: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1994), 557.
- 11) K.A.Heck: 同上, 393.
- 12) G.W.Kuhlman, A.K.Chakrabarti, R.A.Beaumont, E.D.Seaton and J.F.Radavich: 同上, 441.
- 13) R.Coazar and A.Pineau: *Met. Trans.*, 4 (1973), 47.
- 14) J.P.Collier, A.O.Selius and J.K.Tien: *Proc. 6th Int. Symp. on Superalloys (Superalloys 1988)*, ed. by D.N.Duhl *et al.*, The Metallurgical Society, Warrendale, (1988), 43.
- 15) E.Andrieu, R.Coazar and A.Pineau: *Proc. Int. Symp. on Superalloy 718-Metallurgy and Applications*, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1989), 241.
- 16) E.Gou, F.Xu and E.A.Loria: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718,625 and Various Derivatives*, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1991), 389.
- 17) E.Gou, F.Xu and E.A.Loria: 同上, 397.
- 18) E.Andrieu, N.Wang, R.Molins and A.Pineau: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1994), 695.
- 19) X.Xie, Q.Liang, J.Dong, W.Meng and Z.Xu: 同上, 711.
- 20) E.Gou, F.Xu and E.A.Loria: 同上, 721.
- 21) 松尾 孝, 大村圭一, 田中良平: 鉄と鋼, 71 (1985), 1009.
- 22) A.K.Koul and R.Thamburaj: *Met. Trans.*, 16A(1985), 17.
- 23) H.L.Danflou, M.Marty and A.Walder: *Proc. 7th Int. Symp. on Superalloys (Superalloys 1992)*, ed. by S.D.Antolovich *et al.*, TMS, Warrendale, (1992), 63.
- 24) S.Li, J.Zhuang, J.Yang, Q.Deng and J.Du: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, ed. by E.A.Loria, TMS, Warrendale, (1994), 545.