

# Fe-Ni-Co-Nb 基耐熱合金の $\gamma'$ 相, $\epsilon$ 相および $\eta$ 相の析出挙動

草開 清志\*・戸田 秀和\*<sup>2</sup>・小松 肇\*<sup>3</sup>・佐治 重興\*

Precipitation Behaviors of  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  and  $\eta$  Phases in Fe-Ni-Co-Nb Based Superalloys

Kiyoshi KUSABIRAKI, Hidekazu TODA, Hajime KOMATSU and Shigeoki SAJI

**Synopsis** : An Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si alloy (alloy 909) and an Fe-29.5Ni-19.7Co-4.0Nb-1.3Ti-0.6Al-0.4Si alloy (alloy 929) are the latest low thermal expansion superalloys. This study was carried out to elucidate the relation between the age-hardening and the precipitation behaviors of  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  and  $\eta$  phases in these alloys by micro Vickers hardness test and transmission electron microscopy.

The results obtained in this study are as follows;

(1) In aging at 893K hardening proceeds gradually with aging time and reaches to the maximum hardness; the hardness after aging for 720 ks in alloys 909 and 929 are HV400 and HV460, respectively. The rate of hardening increases with increasing aging temperature. After reaching to the maximum hardness the hardness decreases gradually because of the coarsening of  $\gamma'$  phase and the precipitation of  $\epsilon$  and  $\eta$  phases. The precipitation and growth rates of these phases in alloy 929 are lower than those in alloy 909.

(2) The precipitation in alloy 909 follows in a sequence of supersaturated  $\gamma$  phase  $\rightarrow$   $\gamma'$  phase  $\rightarrow$  Widmanstätten  $\epsilon$  phase  $\rightarrow$  cellular  $\eta$  phase. That in alloy 929 follows in a sequence of supersaturated  $\gamma$  phase  $\rightarrow$   $\gamma'$  phase  $\rightarrow$  Widmanstätten ( $\epsilon + \eta$ ) phases.

(3) The main constituent elements of the  $\epsilon$  and  $\eta$  phases in these alloys are Ni, Co, Nb, Ti, and Fe and Ni, Nb, Co, Fe, and Si, respectively. The  $\epsilon$  phase contains more Co and less Ni contents than the  $\eta$  phase. There is no distinct difference in the composition between the Widmanstätten and cellular  $\eta$  phases.

**Key words** : Incoloy 909; iron and nickel base alloy; superalloy; age-hardening; precipitation; gamma prime phase; epsilon phase; eta phase; extraction replica.

## 1. 緒言

Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si 合金 (909 合金と呼ぶ) とこの合金を成分修正した Fe-29.5Ni-19.7Co-4.0Nb-1.3Ti-0.6Al-0.4Si 合金 (929 合金と呼ぶ) は、近年開発された低熱膨張性耐熱合金である<sup>1-3)</sup>。前者は Incoloy 909 に相当する合金であり、後者は、909 合金より Co/Ni 比を高めて高温での熱膨張係数の低下を狙い、高 Al 量と低 Ti, Nb 量で、析出強化相の安定化と機械的性質の向上を狙った合金である。これらの合金は Cr を含まないが、Si を含むことで、高温における応力加速粒界酸化脆性に対してある程度の抵抗性があり<sup>4)</sup>、ガスタービンのケーシング、圧縮リング、シール、シャフト、ペーン等に利用され、あるいは利用が検討されている<sup>3,5)</sup>。両合金は固溶化熱処理後時効することで、母相中に微細な  $\gamma'$  相 ( $\text{Ni}_3(\text{Al} \cdot \text{Ti})$ :  $\text{L1}_2$  型構造) を析出し<sup>2,3,6)</sup>、高強度が得られる。しかし、高温で長時間使用すると、 $\gamma'$  相は準安定相であるために、 $\epsilon$  相 [ $\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}_3(\text{Nb}, \text{Ti})$ : 六方晶構造 ( $a_0 = 0.5082 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 1.250 \text{ nm}$ )] と呼ばれる比較的安定な板状の析出相に移行するようにな

る<sup>7-10)</sup>。結晶粒界に適量の  $\epsilon$  相を析出させると、これら合金の最大の欠点である応力加速粒界酸化脆性を抑制するとされるが、粒内での過度の析出は材料に脆化をもたらし、性質を劣化させる。このように  $\epsilon$  相の析出は合金特性に大きな影響を与えるにも関わらず、現在まで  $\epsilon$  相の析出と成長に関する十分な研究は行われていない。これまで  $\epsilon$  相は  $\gamma'$  相に代わる安定析出相と考えられてきたが、合金を高温で長時間保持すると、909 合金においては母相の粒界近傍からセル状の  $\eta$  相、929 合金においては粒内に Widmanstätten 状の  $\eta$  相の生成・成長が確認されるようになった。

本研究では、両合金の時効硬化挙動と透過型電子顕微鏡による微視組織変化を広い温度範囲と時効時間について調査して、両合金の析出挙動を明らかにすることにした。

## 2. 実験方法

供試合金の化学組成を Table 1 に示す。909 合金は真空製、鍛造、熱間圧延、焼きなまし後、圧下率 90% の冷間圧延を施して厚さ 0.5 mm の冷延板とした。これを

平成 10 年 3 月 19 日受付 平成 10 年 6 月 12 日受理 (Received on Mar. 19, 1998; Accepted on June 12, 1998)

\* 富山大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930-8555)

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

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

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

	Fe	Ni	Co	Cr	Nb	Ti	Mn
Alloy 909	40.72	38.70	13.53	0.04	4.70	1.54	0.04
Alloy 929	44.42	29.51	19.66	—	3.96	1.27	0.14

Si	C	B	P	S	N	O	Al
0.36	0.013	0.0027	0.004	0.0008	0.0011	0.0018	—
0.41	0.04	0.005	0.004	0.001	—	—	0.58

0.5 mm×15 mm×15 mmに切断後, 1393Kで1.8 ks, Ar雰囲気中加熱水冷の固溶化熱処理を施した後, 真空中で893K~1073Kで最大7200 ks時効して試料とした。929合金は真空溶製後, 鍛造, 熱間押し出しにより,  $\phi$ 17 mmの丸棒に加工したものを素材とした。これを厚さ1 mmの円板に切り出し, 909合金と同様な固溶化熱処理と時効を施して試料とした。

時効材の微視組織の観察と析出物の同定のため, 加速電圧200 kVの透過型電子顕微鏡(TEM)を使用した。試料の作成法は前報<sup>6,10)</sup>と同様である。

X線回折による母相の格子定数の測定のため, 試料表面を片面0.1 mmの深さまで化学研磨して試料とした。測定はCu-K $\alpha$ 線を用い, ディフラクトメーター法により行った。ゴニオメーター速度は $7.27 \times 10^{-5}$  rad/sで, 回折線の位置はSi粉末を用いて補正し, Cohenの方法<sup>11)</sup>に従い格子定数を算出した。解析には母相の(111), (200), (220), (311), (222)回折線を用いた。

$\epsilon$ 相,  $\eta$ 相の組成分析はカーボン抽出レプリカ法を用い, 分析電子顕微鏡のEDX分析により行った。カーボン抽出レプリカは, 電解抽出(2 V, 60 A/m<sup>2</sup>)後, 二段レプリカ法で得た。抽出液は10%アセチルアセトン+1%テトラエチルアンモニウムクロライド+メタノール溶液を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 硬さの変化

909合金の893~1073K時効材のマイクロビッカース硬さをFig. 1に示す。893Kでは時効硬化は緩慢で, 約720 ksで最高硬さに達する。943K, 993Kでは硬化は速く, 約36 ksで最高硬さに達し, その後, 過時効となり軟化する。1033Kでは1.8 ks, 1073Kでは180 ks程度でほぼ最高硬さに達するが, その後は時効時間が経過しても硬さはほとんど変化しない。

Fig. 2は929合金の時効硬化曲線である。893Kでは時効硬化は徐々に進行し, 約720 ksでほぼ最高硬さに達する。943K, 993K, 1033Kではいずれも硬化は速く, それぞれ約

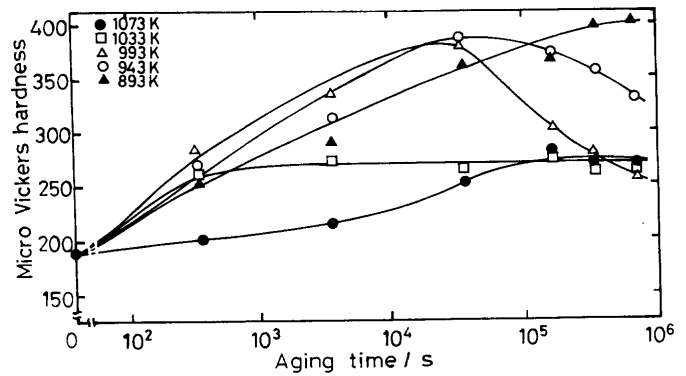


Fig. 1. Variations in micro Vickers hardness of alloy 909 with aging time at various aging temperatures.

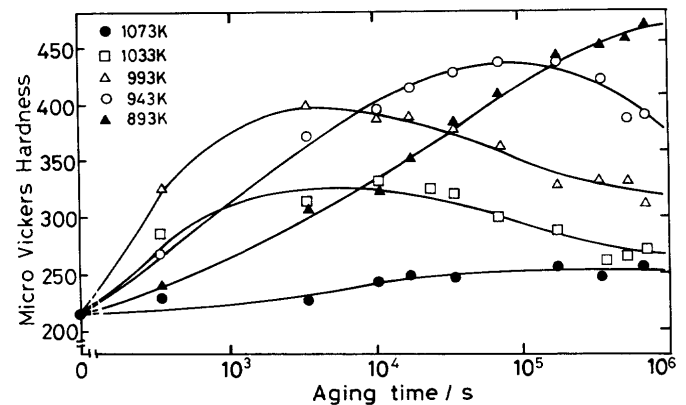


Fig. 2. Variations in micro Vickers hardness of alloy 929 with aging time at various aging temperatures.

180 ks, 36 ks, 10.8 ksで最高硬さに達し, その後, 過時効となり軟化する。1073Kでは多少の硬化はあるが, 顕著な時効硬化は示さない。909合金と比べて, 929合金は最高硬さが約HV20~60高く, しかも軟化が遅れる傾向がある。

#### 3.2 909合金の微視組織

Fig. 3は909合金の993K, 360 s: A, 3.6 ks: B, 36 ks: C, 360 ks: D時効材のTEM組織である。360 s時効材: Aにおいて既に微細な $\gamma'$ 相が析出しており, その後, 時効時間の経過に伴って $\gamma'$ 相は成長している。写真は示していないが893K時効材, 943K時効材と比べると高温ほど $\gamma'$ 相の成長速度は速く, 粒子数密度は減少する傾向を示した。Fig. 1の時効硬化曲線によると, 36 ks時効材: Cがほぼ最高硬さの組織, 360 ks時効材: Dが既に過時効域に達した組織である。360 ks時効材: Dにおいては $\gamma'$ 相以外にWidmanstätten状の析出相の生成が認められる。この析出相は36 ks時効材: Cにおいても広範囲の観察を行うと局部的に生成が認められた。

Fig. 4はX線回折で得た909合金の893~1073K時効材の母相 $\gamma$ の格子定数と時効時間の関係を示したものである。固溶化熱処理後, 水冷のままでは $a_0=0.3604$  nmである。この値はHeckらの報告<sup>7)</sup>している $a_0=0.3608$  nmに近い。893K時効材では $a_0$ は時効時間の経過に伴って漸次減少し, その後一定となり, 720 ksでは $a_0=0.3581$  nmとなる。

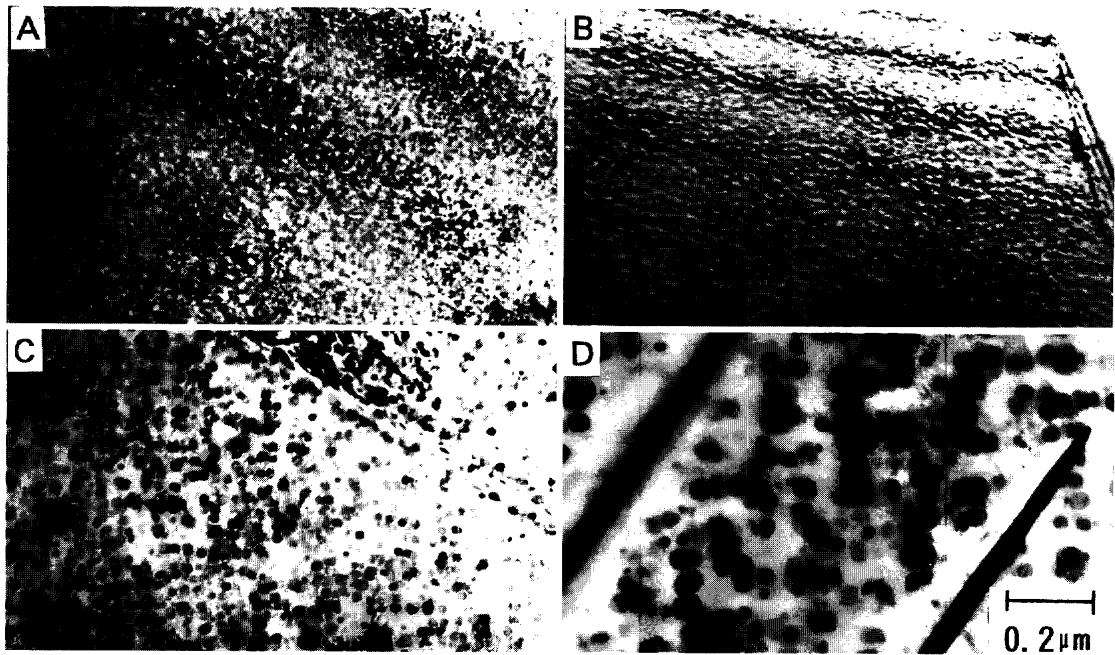


Fig. 3. Transmission electron micrographs of alloy 909 aged at 993K for 360 s: A, 3.6 ks: B, 36 ks: C and 360 ks: D.

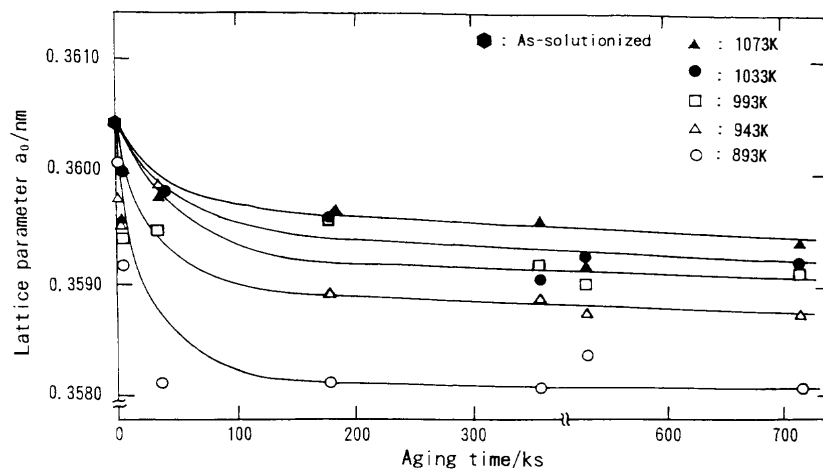


Fig. 4. Variations of lattice parameter  $a_0$  of matrix as a function of aging time for alloy 909.

943K, 993K, 1033K, 1073K時効材でも  $a_0$  は時効時間の経過と共に減少し、それぞれ約 360 ks でほぼ一定になり、720 ks 後ではそれぞれ  $a_0 = 0.3588$  nm, 0.3592 nm, 0.3593 nm, 0.3595 nm となる。

Fig. 5 は 909 合金の 993K, 720 ks 時効材に生成した Widmanstätten 状の板状析出相のカーボン抽出レプリカの TEM 組織とその制限視野電子回折像(SAD)である。SAD は板状析出相が  $\epsilon$  相であり、電子線は  $[001]_{\epsilon}$  からの入射であることを示している。電子線の入射方向の異なる他の多くの Widmanstätten 状析出相の解析を行ったが、いずれも  $\epsilon$  相であることを示した。

時効材の薄膜試料についても多数の観察を行ったが、 $\epsilon$  相は  $\text{Co}_3\text{V}$  型の六方晶構造<sup>12)</sup>であり、 $c$  軸方向が薄い板状の形態で、母相との間には  $\{111\}_{\gamma} // \{001\}_{\epsilon}$ ,  $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 010 \rangle_{\epsilon}$  の結晶学的方位関係のあることを示した<sup>10)</sup>。

ところで、909 合金を 1073K で時効すると母相は  $\gamma'$  相の析出を経ずに  $\epsilon$  相を析出し始め、急速に成長した。この合金を 180 ks 以上加熱し続けると、Fig. 6 に 1073K, 720 ks 時効材の光学顕微鏡組織が示すように、粒界の三重点付近から  $\epsilon$  相と母相  $\gamma$  に代わり、セル状の析出相が生成し始め、時効時間の経過とともに漸次成長することが確認された。

Fig. 7 は 909 合金における 1073K, 720 ks 時効材のセル状析出相付近の TEM 組織と SAD である。SAD は電子線が  $[110]_{\gamma}$  からの入射であり、セル状析出相は  $\eta$  相 ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ) であることを示している。 $\eta$  相は  $\text{DO}_{24}$  型の六方晶構造 ( $a_0 = 0.151011$  nm,  $c_0 = 1.8303$  nm)<sup>13)</sup> であり、 $(111)_{\gamma}$  と  $(001)_{\eta}$  が平行で互いに整合し、 $\eta$  相の  $c$  軸は  $(111)_{\gamma}$  の 4 層分から成ることを示している。セル状  $\eta$  相の周囲 (写真上部) には  $\epsilon$  相が残存している。他の方位から電子線が入射する場合についても多数の観察を行ったが、セル状  $\eta$  相は六方晶構造の

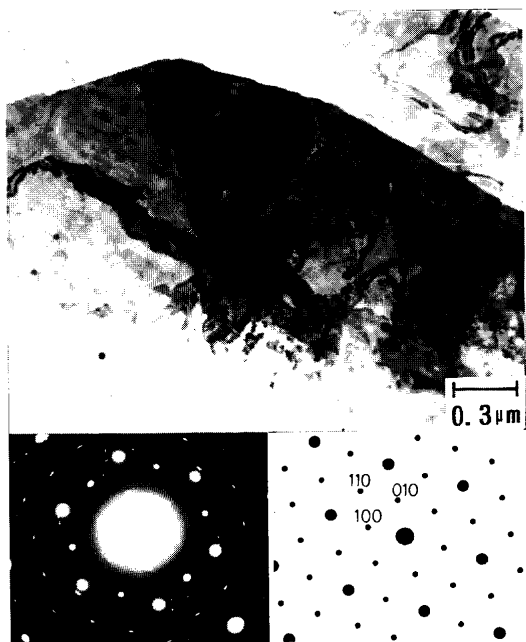


Fig. 5. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of  $\epsilon$  phase extracted from alloy 909 aged at 993K for 720 ks. Beam along  $[001]_{\epsilon}$ .

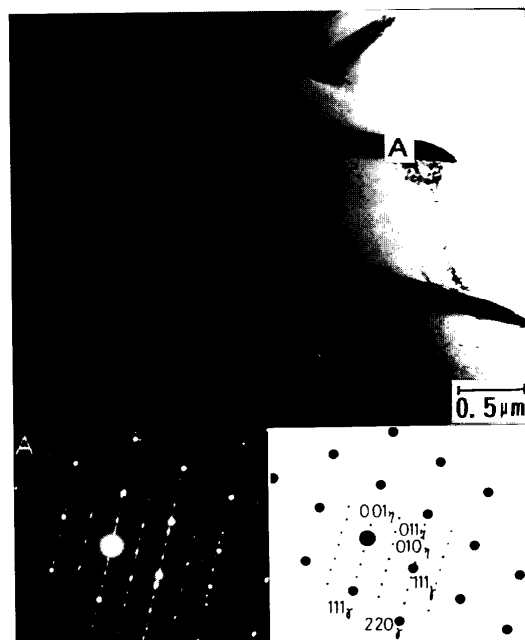


Fig. 7. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern obtained from an area A of alloy 909 aged at 1073K for 720 ks. Beam along  $[\bar{1}10]_{\gamma}$  and  $[\bar{1}00]_{\eta}$ .

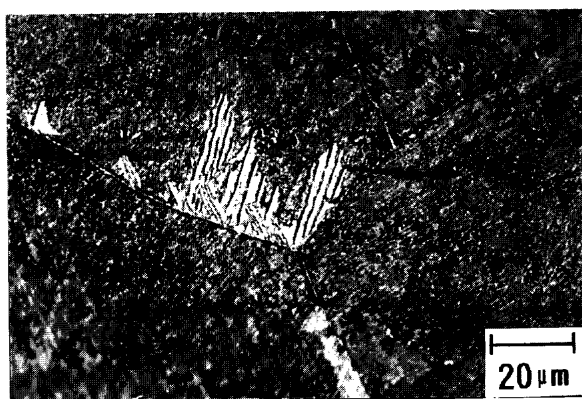


Fig. 6. Optical micrograph of alloy 909 aged at 1073K for 720 ks.

$c$ 軸方向が薄い板状の形態を取り、母相との間には  $\{111\}_{\gamma}/\{001\}_{\eta}$ ,  $\langle 110 \rangle_{\gamma}/\langle 010 \rangle_{\eta}$  の結晶学的方位関係があった。この関係は従来の報告と一致している<sup>14,15)</sup>。

析出強化型Ni基耐熱合金は一般に $\gamma'$ 相や $\gamma''$ 相のような準安定相が強化相であるが、高温時効または長時間時効ではこれらに代わる安定析出相として $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ :  $\text{DO}_a$ 型構造)相や $\eta$ 相の生成する合金が多く知られている<sup>1,15,16)</sup>。しかし、909合金においてはこれまで $\epsilon$ 相が準安定な $\gamma'$ 相に代わる安定析出相と考えられて来たが、本研究によるとこの合金は過飽和 $\gamma$ 固溶体 $\rightarrow\gamma'$ 相 $\rightarrow$ Widmanstätten状 $\epsilon$ 相 $\rightarrow$ セル状 $\eta$ 相の順に析出し、特異な析出過程をとることを示した。

### 3.3 929合金の微視組織

Fig. 8は929合金の993K, 360ks: A, 3.6ks: B, 36ks: C, 360ks時効材: DのTEM組織である。360ks時効材: Aに

は既に微細な $\gamma'$ 相が析出している。析出物が $\gamma'$ 相であることはSADによって確認している。組織写真は示していないが、893K時効材、943K時効材と比べると $\gamma'$ 相の成長は速く、粒子数密度は低下している。Fig. 2の硬化曲線によると、36ks時効材: Cはほぼ最高硬さに相当する組織、360ks時効材: Dは既に過時効の組織である。360ks時効材: Dでは、一部の領域でWidmanstätten状の $\epsilon$ 相と思われる板状析出相が生成し始めていた。909合金に比べて、板状析出相の生成が遅く、硬化曲線で909合金より929合金の方が最高硬さが大きく、しかも最高硬さに達した後の軟化が遅れることとよい対応がある。

Fig. 9は929合金の1033K, 360s: A, 3.6ks: B, 36ks: C, 360ks時効材: DのTEM組織である。893~993Kと同様に時効時間の経過に伴って $\gamma'$ 相が析出し、漸次成長した後、 $\epsilon$ 相と思われる板状析出相が生成し始め、 $\gamma'$ 相は板状析出相に吸収されて行った。ただし、929合金は1073Kで7200ks程度までの長時間時効を行ってもWidmanstätten状析出相以外に粒界近傍からの $\eta$ 相のセル状析出は起こらなかった。

Fig.10は929合金の1073K, 360ks時効材のTEM組織とSADである。TEM組織は母相中に板状析出相が複数個生成していることを示している。SADは $[\bar{1}12]_{\gamma}$ から電子線が入射し、Aの析出相が $\epsilon$ 相であることを示している。 $\epsilon$ 相は母相 $\gamma$ の最密充填面 $(111)_{\gamma}$ と $\epsilon$ 相の最密充填面 $(001)_{\epsilon}$ が平行で互いに整合し、 $\epsilon$ 相の $c$ 軸は $(111)_{\gamma}$ の6層分から成ることを示している。

一方、Fig.11は929合金の1073K, 3600ks時効材のTEM組織とSADである。SADは $[\bar{1}10]_{\gamma}$ から電子線が入射し、こ

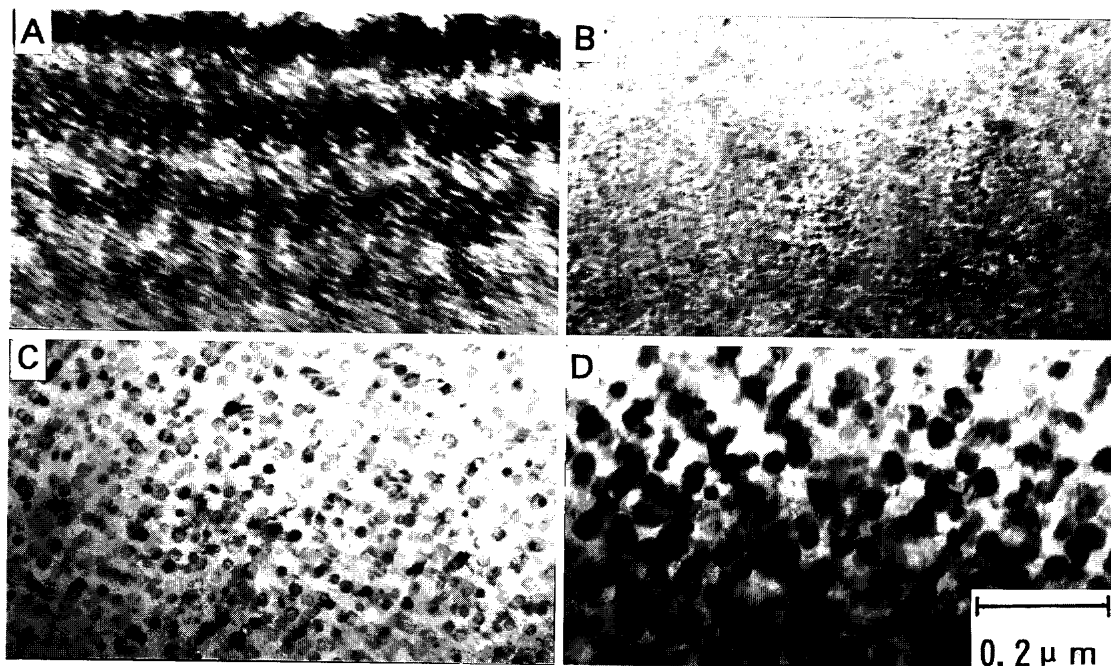


Fig. 8. Transmission electron micrographs of alloy 929 aged at 993K for 360 s: A, 3.6 ks: B, 36 ks: C and 360 ks: D.

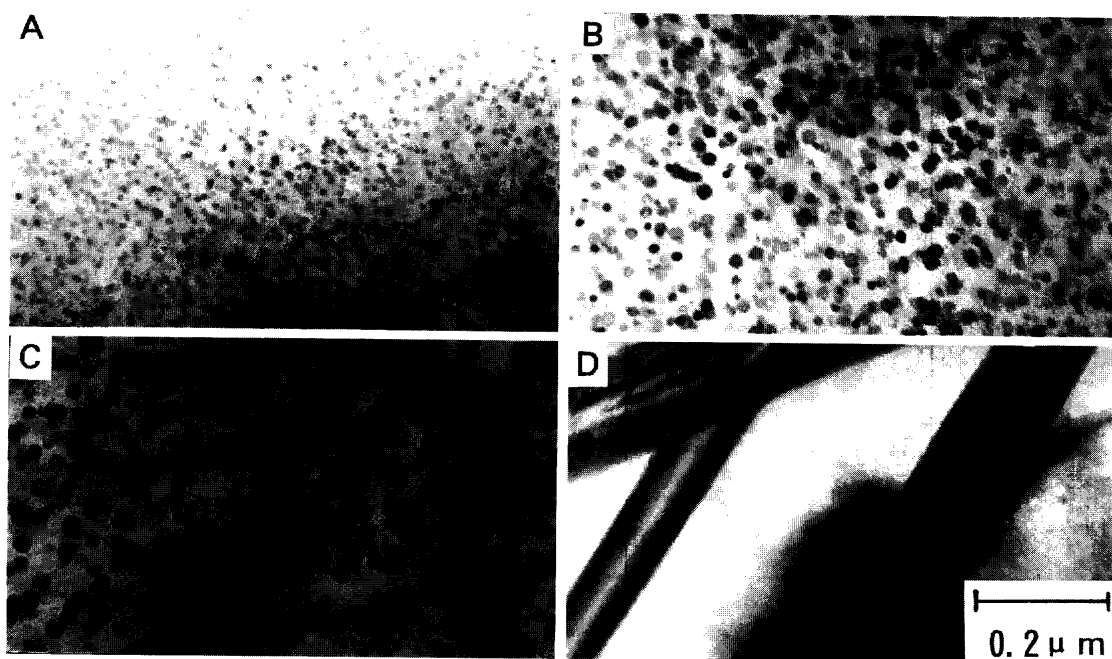


Fig. 9. Transmission electron micrographs of alloy 929 aged at 1033K for 360 s: A, 3.6 ks: B, 36 ks: C and 360 ks: D.

の場合の析出相は $\eta$ 相であることを示している。909合金では $\eta$ 相はセル状に析出したが、929合金では $\epsilon$ 相と外見上ほとんど相違のないWidmanstätten状に析出することを示した。ただし、 $\eta$ 相は $\epsilon$ 相と異なり、SADの $[001]_{\eta}$ にストリーク、明視野像に縞状のコントラストを示し、 $(001)_{\eta}$ に積層欠陥が存在することを示した。 $\eta$ 相の $(001)_{\eta}$ に積層欠陥があることはFig. 7のセル状 $\eta$ 相や従来の報告<sup>14)</sup>とも一致する。

Fig.12は929合金の1073K, 1440 ks時効材のTEM組織と位置AでのSADである。SADは電子線の入射は $[\bar{1}10]_{\gamma}$ であ

り、2つのWidmanstätten状析出相が $\epsilon$ 相と $\eta$ 相であることを示している。 $\epsilon$ 相は写真の左右方向、 $\eta$ 相は上下方向に伸び、互いに交差して見えている。本研究によると、929合金は母相中に $\epsilon$ 相と $\eta$ 相がほぼ同じ大きさのWidmanstätten状に析出し、本合金が過飽和 $\gamma$ 固溶体 $\rightarrow\gamma'$ 相 $\rightarrow$ Widmanstätten状( $\epsilon$ 相+ $\eta$ 相)の順に析出することを示した。Widmanstätten状 $\eta$ 相も母相との間に $\{111\}_{\gamma}/\{001\}_{\eta}$ ,  $\langle 110 \rangle_{\gamma}/\langle 010 \rangle_{\eta}$ の結晶学的方位関係があった。

### 3.4 $\epsilon$ 相と $\eta$ 相の組成

Fig.13は909合金の1073K, 360 ks時効材から抽出された $\epsilon$

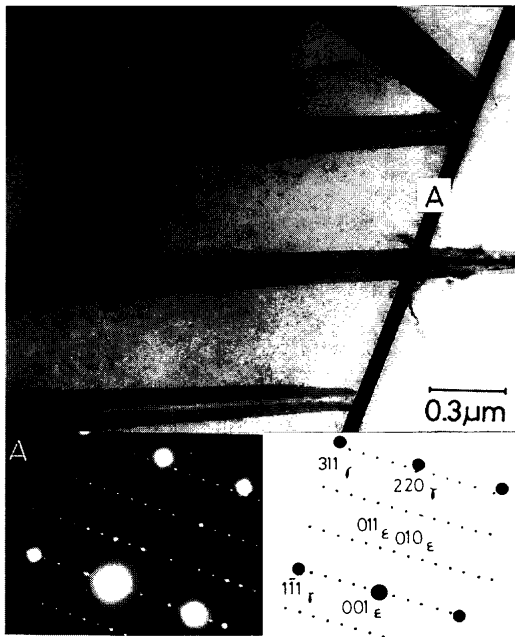


Fig. 10. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern obtained from an area A of alloy 929 aged at 1073K for 360 ks. Beam along  $[\bar{1}12]_{\gamma}$  and  $[100]_{\epsilon}$ .

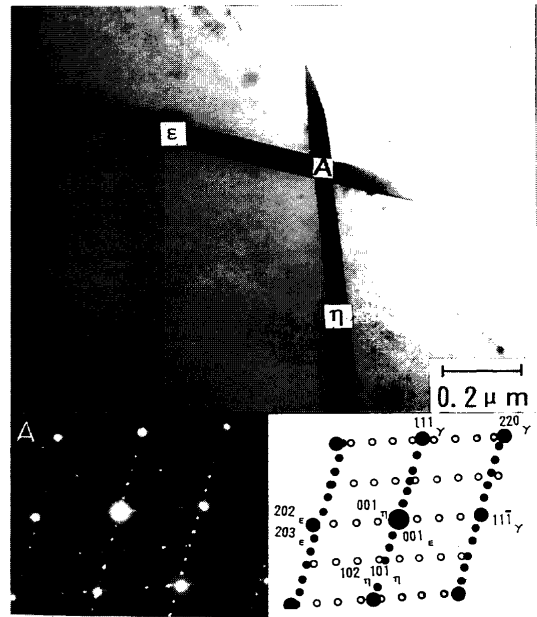


Fig. 12. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern obtained from an area A of alloy 929 aged at 1073K for 1440 ks. Beam along  $[\bar{1}10]_{\gamma}$  and  $[010]_{\epsilon}$  and  $[0\bar{1}0]_{\eta}$ .

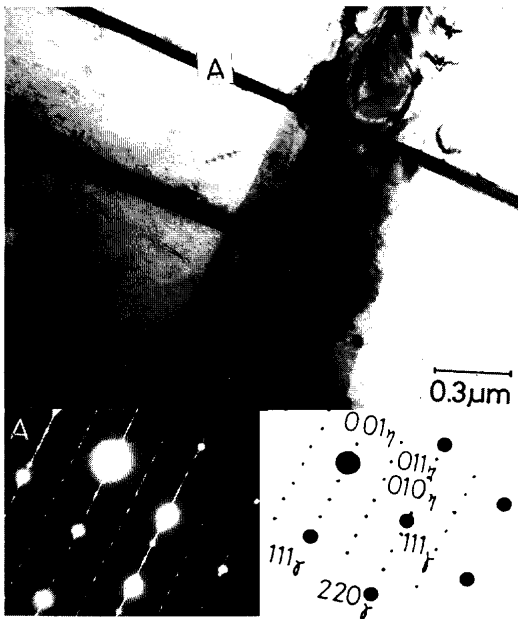


Fig. 11. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern obtained from an area A of alloy 929 aged at 1073K for 3600 ks. Beam along  $[\bar{1}10]_{\gamma}$  and  $[100]_{\eta}$ .

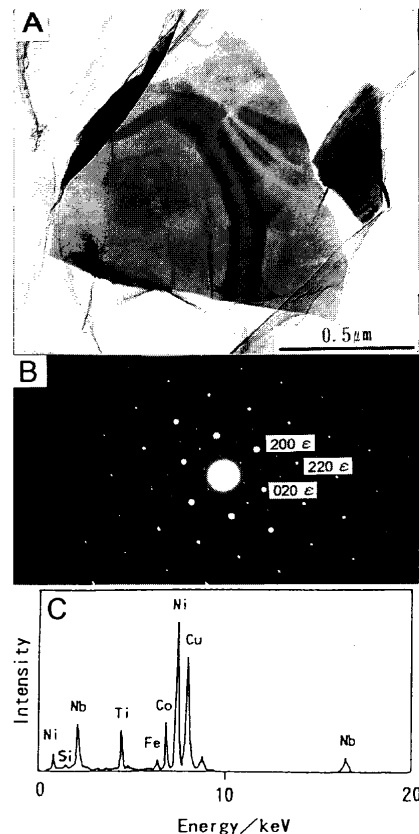


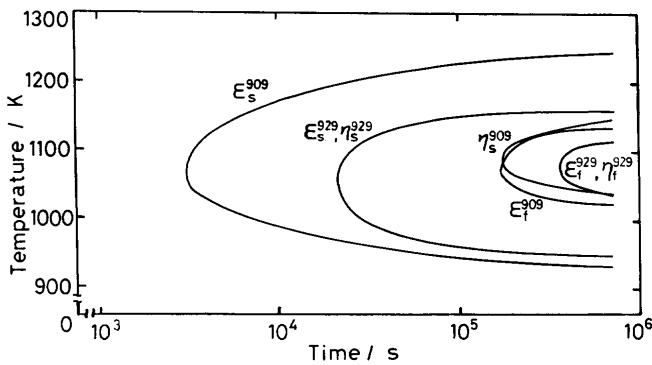
Fig. 13. Transmission electron micrograph: A, SAD pattern: B and EDX spectrum: C of the  $\epsilon$ -precipitate extracted from alloy 909 aged at 1073K for 360 ks.

相の TEM 組織と EDX スペクトルである。析出相が  $\epsilon$  相であることは SAD で確認される。Fig.13 は  $\epsilon$  相が Ni, Co, Nb, Ti, Fe, Si から成ることを示している。同様の分析をセル状  $\eta$  相についても、また、929 合金の  $\epsilon$  相,  $\eta$  相についてもそれぞれ複数個の粒子について実施した。993K および 1073K での 360 ks 時効材の分析結果を Table 2 に示す。ただし、いずれの析出相についても 180 ks~3600 ks の間では時

効時間による組成の変化はほとんどなかった。Table 2 によると、909 合金の  $\eta$  相は  $\epsilon$  相に比べると Ni, Ti は少ないが、Nb, Fe, Si が多い特徴がある。板状析出物の成分分析からも、909 合金の長時間時効材に  $\epsilon$  相と  $\eta$  相が共存すること

Table 2. Chemical composition of  $\epsilon$  and  $\eta$  phases extracted from alloys 909 and 929 aged for 360 ks at 993K and 1073K.

Alloy	Alloy 909		Alloy 929		
	993 K	1073 K	993 K	1073 K	
$\epsilon$	Ni	59.02	59.23	51.73	55.38
	Nb	15.17	13.08	15.97	10.53
	Co	14.53	13.71	20.36	16.55
	Ti	7.63	9.56	6.54	11.70
	Fe	3.26	4.21	4.20	3.73
	Si	0.39	0.21	1.19	0.56
	Al	-	-	-	1.55
	$\eta$	Ni		48.36	39.81
Nb			18.29	18.17	18.41
Co			13.71	20.20	20.46
Ti			1.66	1.86	2.13
Fe			9.59	9.69	13.02
Si			8.40	10.27	8.12
Al			-	-	0.48

Fig. 14.  $\epsilon$  and  $\eta$  precipitation curves for alloy 909 and alloy 929. Subscripts s and f mean start and finish, respectively.

は疑いの余地がない。929合金についても $\eta$ 相は $\epsilon$ 相と比べると、Ni, Tiは少ないがCo, Nb, Fe, Siが多い特徴がある。929合金において、両相は形態からは区別のつけ難いWidmanstätten状析出相であるが、化学組成の分析からも $\epsilon$ 相と $\eta$ 相が共存することは明らかである。909合金と929合金の $\epsilon$ 相と $\eta$ 相の組成には後者の合金は前者のそれに比較して、Coが多く、Niが少ない以外に析出形態の相違に基づく顕著な相違はない。

### 3.5 $\epsilon$ 相と $\eta$ 相の析出曲線

Fig.14は光学顕微鏡, EPMA, TEM観察から得た両合金の $\epsilon$ 相と $\eta$ 相の析出開始(s)と完了(f)曲線を示したものである。

909合金の $\epsilon$ 相は約1050Kで最も速く析出が起こり、約3.6ksでWidmanstätten状に析出を始める。析出が始まると、既に析出していた $\gamma'$ 相を吸収しつつ $\epsilon$ 相は漸次成長し、約180ksで析出を完了する。拡散の遅い低温時効あるいは析出の駆動力の小さい高温時効では析出に長時間を要する傾

向がある。なお、1073K以上の高温時効では $\gamma'$ 相の生成はなく、母相の粒界あるいは粒内から $\epsilon$ 相を析出し、成長する。 $\eta$ 相は $\epsilon$ 相の析出が完了した時期からセル状に生成し始め、漸次、その量を増加させる。929合金の $\epsilon$ 相と $\eta$ 相は約1050Kで析出が最も速く、約25ksでWidmanstätten状に析出し始め、約360ksで完了する。 $\epsilon$ 相と $\eta$ 相は外見上極めて類似した形態をとるため、析出挙動の明確な区別を付けるまでには至っていない。Fig.14によると、929合金は909合金より $\epsilon$ 相の生成が遅い。この傾向はFig. 1, 2の硬化曲線からわかるように、929合金では微細な $\gamma'$ 相が多数生成し、 $\gamma'$ 相の粗大化と $\epsilon$ 相の生成開始時期が遅く、その結果、過時効後の軟化が遅れることとよい対応がある。909合金の高温長時間時効材の硬さはセル状 $\eta$ 相の生成が少なく、しかも既に $\epsilon$ 相の析出を完了しているため、 $\eta$ 相の析出の影響はほとんどない。

以上、本研究の微視組織観察と分析によると、909合金と929合金は化学組成が比較的近いことから、時効に伴い両合金は結晶構造が同じ $\gamma'$ 相、 $\epsilon$ 相、 $\eta$ 相の析出を起こした。しかし、両合金の析出相の析出時期や析出形態は大きく異なり、時効特性に明確な相違の現れることが確認された。

## 4. 結論

Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si合金(909合金)とFe-29.5Ni-19.7Co-4.0Nb-1.3Ti-0.6Al-0.4Si合金(929合金)の時効に伴う硬さ変化と微視組織変化をマイクロピッカース硬さ試験と透過型電子顕微鏡観察により調査し、両合金の時効硬化特性と $\gamma'$ 相、 $\epsilon$ 相および $\eta$ 相の析出挙動を明らかにした。

本研究で得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) 909合金および929合金は固溶化熱処理後、時効すると $\gamma'$ 相が析出して硬化し、893K, 720ksで最高硬さ(それぞれ約HV400, 約HV460)になる。これにより高温では硬化は速く、最高硬さに達した後は $\gamma'$ 相の粗大化や $\epsilon$ 相、 $\eta$ 相の析出により、過時効となり軟化する。929合金は $\gamma'$ 相の粗大化と $\epsilon$ 相、 $\eta$ 相の生成、成長が遅く、最高硬さは大きく、軟化が遅れる。

(2) 固溶化熱処理後の909合金の母相の格子定数は $a_0=0.3604$ nmである。 $a_0$ は時効時間の経過に伴って漸次減少し、その後一定値になる。

(3) 909合金は時効により、過飽和 $\gamma$ 固溶体 $\rightarrow\gamma'$ 相 $\rightarrow$ Widmanstätten状 $\epsilon$ 相 $\rightarrow$ セル状 $\eta$ 相の順序で析出する。この合金の最終安定相は $\eta$ 相である。このような二段階の準安定相を経て安定相が析出する過程は一般に知られている時効析出型耐熱合金の析出過程とは異なる。929合金は過飽和 $\gamma$ 固溶体 $\rightarrow\gamma'$ 相 $\rightarrow$ Widmanstätten状( $\epsilon$ 相+ $\eta$ 相)の順序で析出する。

(4) 909, 929 合金に析出する  $\epsilon$  相の主な構成元素は, Ni, Co, Nb, Ti, Fe,  $\eta$  相のそれは Ni, Co, Nb, Fe, Si である。両相の組成に時効時間依存性はなく, 929 合金の  $\epsilon$  相と  $\eta$  相は 909 合金のそれらに比べて Co が多く, Ni が少ない以外に析出形態に関連した組成の違いは認められない。

本研究を実施するに当たり, 909 合金試料の作製に御協力頂いた新日本製鉄(株)光製鉄所技術研究部に対して, また, 929 合金を開発され, 研究用試料として提供された日立金属(株)冶金研究所に対して深甚なる謝意を表す。

## 文 献

- 1) Superalloy II, High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power, ed. by C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel, John-Wiley & Sons, Inc., New York, (1987), 178.
- 2) D.F.Smith and J.S.Smith: Physical Metallurgy of Controlled Expansion Inver-Type Alloys, ed. by K.C.Russell and D.F.Smith, The Minerals, Metals & Materials Soc., Warrendale, (1990), 253.
- 3) K.Sato and T.Ohno: J. Mater. Eng. Perform., **2** (1993), 511.
- 4) D.F.Smith, J.S.Smith and S.Floreen: Superalloys 1984, The Metall. Soc. of AIME, Warrandale, (1984), 591.
- 5) Inco Alloys International, No. [A]-18, Incoloy alloy 909.
- 6) 草開清志, 聶田英治, 大岡耕之: 鉄と鋼, **79** (1993), 1363; ISIJ Int., **36** (1996), 208.
- 7) K.A.Heck, D.F.Smith, J.S.Smith, D.A.Wells and M.A.Holderby: Superalloys 1988, The Metall. Soc. of AIME, (1988), 151.
- 8) Z.Chen: Scripta Metall. Mater., **26** (1992), 1077.
- 9) Z.Chen, J.W.Brooks and M.H.Loretto: Mater. Sci. Technol., **9** (1993), 647.
- 10) K.Kusabiraki, E.Amada, T.Ooka and S.Saji: ISIJ Int., **37** (1997), 80.
- 11) B.D. Cullity 著, 松村源太郎訳: 新版 X線回折要論, アグネ, 東京, (1980), 332.
- 12) S.Saito; Acta Cryst., **12** (1959), 500.
- 13) K.W.Andrews, D.J.Dyson and S.R.Keown, Interpretation of Electron Diffraction Patterns, Plenum Press, New York, (1967), 177.
- 14) G.R.Speich: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), 754.
- 15) 草開清志, 高沢祐真, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78** (1992), 1854; ISIJ Int., **35** (1995), 541.
- 16) 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.