

# Ni-22Cr-9Mo-5Fe-4Nb 超耐熱合金における $\gamma''$ 相の析出と成長

草開 清志\*・前川 輝男\*<sup>2</sup>

Precipitation and Growth of  $\gamma''$  Phase in a Ni-22Cr-9Mo-5Fe-4Nb Superalloy

Kiyoshi KUSABIRAKI and Teruo MAEKAWA

**Synopsis :** Hardening behavior due to precipitation of a  $\text{Ni}_3\text{Nb}(\gamma'')$  phase during aging was experimentally studied for a Ni-22Cr-9Mo-5Fe-4Nb alloy. The alloy was homogenized at 1373K for 3.6 ks and then quenched in water. The homogenized alloy was aged at temperatures between 894 and 1073K for up to 720 ks. The aging was also carried out at 893 to 1033K for up to 720 ks for the alloys cold rolled with reductions of 4, 10, 30 and 50% after the homogenization. The micro Vickers (MV) hardness test was made for the aged specimens. The microstructures of the specimens were observed by transmission electron microscopy (TEM).

For the specimens without cold rolling, the MV hardness monotonically increases with increasing aging time at 893, 943 and 1073K. On the other hand, the MV hardness increases with increasing aging time and then reaches the maximum values at 36 and 72 ks at 993 and 1033K, respectively. In the specimens with the maximum values of the MV hardness, disk-like  $\gamma''$  precipitates with diameters of 30 to 35 nm were observed in a  $\gamma$  matrix. Coarsening of the  $\gamma''$  phase seems to obey the Ostwald ripening mechanism. The activation enthalpy for the coarsening was obtained to be 418 kJ/mol. For the specimens with cold rolling, over-aging is rather restrained due to fine  $\gamma''$  particles precipitated along dislocations.

**Key words :** Inconel 625; nickel base alloy; superalloy; age-hardening; precipitation; gamma double prime precipitate; growth; Ostwald ripening.

## 1. 緒言

Ni-22Cr-9Mo-5Fe-4Nb系超耐熱合金—Inconel 625—は、低温から1360K程度までの範囲で高い強度と靱性、優れた疲労強度、耐酸化性および耐食性をもつことから、航空機産業、発電機産業、原子力産業、化学工業、食品工業、海洋産業等において広く利用されている。本合金の析出強化相は $\text{D}_{022}$ 型結晶構造を有する $\gamma''$ 相( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ )である。 $\gamma''$ 相は、母相 $\gamma$ の $\{100\}$ 面と $\langle 100 \rangle$ 方向を共有し、円板状の形態で $\gamma$ 相と整合して析出する特徴がある<sup>1-4)</sup>。この合金の時効硬化に伴う $\gamma''$ 相の成長挙動については詳しい報告がなく、合金を使用する上で挙動を明白にすることが切望されている。

これまで多成分系Ni基合金中に析出する $\gamma''$ 相の成長を速度論的に解析した例は少なく、 $\gamma'$ 相と $\gamma''$ 相がともに析出するInconel 718<sup>5)</sup>、706<sup>6)</sup>、Inconel 718およびX-750と主成分はほぼ同一であるが、 $\gamma''$ 相のみを析出強化相とした718M<sup>7)</sup>

およびX-750M合金<sup>8)</sup>に関する報告があるのみである。

本研究では多成分系実用Ni基超耐熱合金のうち、 $\gamma''$ 相が単独に析出するInconel 625型合金（以後、625合金と呼ぶ）の時効硬化と微視組織変化を広い時効温度および時効時間範囲について調査し、 $\gamma''$ 相の析出挙動に対してOstwald成長に基づいた速度論的な解析を行った。また、本合金に冷間圧延を施し、時効硬化と微視組織変化に及ぼす塑性ひずみの影響について調査した。

## 2. 実験方法

供試合金を真空誘導溶解炉で溶製し、これを電極としてエレクトロスラグ精錬を施した後、鍛造して供試材とした。供試材の化学組成をTable 1に示す。これを $15 \times 15 \times 0.7 \text{ mm}^3$ の大きさに切り出し、1373Kで3.6 ks真空中で固溶化熱処理した後水冷した。その後、894~1073Kで最長720 ksの時効加熱処理を施した。また、固溶化熱処理材の

Table 1. Chemical composition of alloy 625 (mass%).

Ni	Cr	Mo	Nb+Ta	Ti	Si	Al	Mn	Cu	C	Co	P	S	Fe
60.60	21.51	8.54	4.01	0.28	0.17	0.15	0.03	0.02	0.020	0.01	0.001	0.001	4.66

平成10年7月17日受付 平成10年11月27日受理 (Received on July 17, 1998; Accepted on Nov. 27, 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)

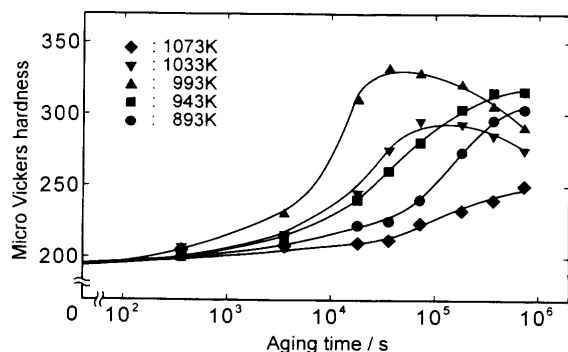


Fig. 1. Micro Vickers hardness versus aging time for alloy 625 at various temperatures.

一部に圧下率4, 10, 30および50%の冷間圧延を加えた後, 893, 943, 993および1033Kで最長720 ks時効した。

時効材および冷間圧延後時効材の片側表面を#1500のエメリー紙で約0.1 mm研磨し, 平均粒子径0.06  $\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を用いて鏡面仕上げした後, マイクロビッカース硬さを測定した。

時効材の微視組織の観察と析出物の同定を行うため, 透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-200CX)を使用した。TEM観察用試料は, 水37 vol%, 34.5%過酸化水素37 vol%, 硫酸8 vol%, 硝酸5 vol%, 塩酸5 vol%およびフッ化水素酸8 vol%からなる混合液を用いて化学研磨を行い, 厚さを約40  $\mu\text{m}$ にした。これを3 mm $\phi$ の円板状に打ち抜き, 酢酸90 vol%および60%過塩素酸10 vol%からなる電解研磨液を用いて双ジェット電解研磨(45 V, 0.04 A/cm<sup>2</sup>)を行い, 薄膜とした。

各時効温度および時間ごとのTEM組織写真(明視野像)を4~5視野ずつ選び, それぞれ約100個の $\gamma'$ 相粒子の粒子径を測定し平均粒子径を求めた。また, 1 wt%クエン酸+1 wt%硫酸アンモニウム水溶液を電解抽出液として $\gamma'$ 相の電解抽出(3.5 V, 0.27 A/cm<sup>2</sup>)を行い, カーボン抽出レプリカのTEM観察を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 硬さの測定

Fig. 1は893~1073K時効材の室温におけるマイクロビッカース硬さの実測値を時効時間に対してプロットしたものである。固溶化熱処理のままではHV195である。893K時効では硬化は緩慢に進行し, 720 ks経過しても十分に硬化しない。943K時効ではいくぶん硬化は速くなり, 約720 ks後にはほぼ最高硬さHV320に達する。993Kで時効すると硬化は速く, 36 ks程度で最高硬さ約HV330に達する。さらに時効時間が経過すると過時効となり, 軟化する。1033K時効では72 ks程度で最高硬さに達した後, 時間の経過とともに軟化する。最高硬さは993Kの場合よりもHV50程度低い。1073Kでは顕著な時効硬化は起こらない。

これまで報告されている超耐熱合金のうち, 強化相が $\gamma'$

相のみの718M<sup>7)</sup>およびX-750M合金<sup>8)</sup>と比較すると, 625合金の固溶化熱処理後のビッカース硬さは約HV25低い。一方, 時効材の最高硬さは718MおよびX-750M合金ではそれぞれ約HV400およびHV460であり, 625合金では約HV330となっている。993K時効材を比較すると, 前二者は3.6 ksでそれぞれHV110およびHV140程度硬化するのに対し, 625合金では同程度の硬化を示す時効時間が10倍程度長くなっている。

#### 3.2 透過型電子顕微鏡による組織観察

Fig. 2は, 893Kにおける3.6 ks: A, 36 ks: B, 360 ks: Cおよび720 ks時効材: DのTEM組織(明視野像)である。3.6 ks: Aおよび36 ks: Bの時効で母相中に極めて微細な析出物が均一に分散しており, 時効時間の経過とともに析出相は徐々に成長している。

Fig. 3は943Kにおける3.6 ks: A, 36 ks: B, 360 ks: Cおよび720 ks時効材: DのTEM組織である。Fig. 2と同様に時効時間が3.6 ks: Aおよび36 ks: Bで母相中に微細な析出物が均一に分散しており, 時効時間の経過とともに析出相は漸次大きく成長している。析出相の成長速度は893Kにおけるよりも速くなっている。720 ks: Dがほぼ最高硬さの組織である。

Fig. 4は993Kにおける3.6 ks: A, 36 ks: B, 360 ks: Cおよび720 ks時効材: DのTEM組織である。993K時効材も3.6 ks: Aで既に母相中に微細な析出物が均一に分散しており, 時効時間の経過とともに析出相は大きく成長している。720 ks時効材: Dの組織では析出相は大きなもので0.2  $\mu\text{m}$ の大きさまで成長している。36 ks時効材: Bがほぼ最高硬さに相当する組織である。

Fig. 5は993K, 180 ks時効材のTEM組織と制限視野電子線回折図形(SAD図形)である。明視野像には母相中に細長い形状の析出相が多数存在している。SAD図形では, 電子線は[001] <sub>$\gamma'$</sub> 方向に入射しており, 母相 $\gamma$ の回折斑点以外に $\gamma'$ 相の存在を示す11/2 0や010等の超格子斑点が現れている。このことより, 明視野像に認められる析出相は $\gamma'$ 相であると結論される。 $\gamma'$ 相の010や100等の回折斑点がストリークを示すのは,  $\gamma'$ 相が薄い板状であることを示し, これまでの報告<sup>3)</sup>とも一致している。ただし, これまでも報告した<sup>9,10)</sup>が, 薄膜のTEM像には $\gamma'$ 相の板面形態は明瞭に現れない傾向がある。

Fig. 6は1073Kにおける3.6 ks: A, 36 ks: B, 360 ks: Cおよび720 ks時効材: DのTEM組織である。1073K時効材では36 ks: Bで大きく成長した $\gamma'$ 相と粗大な板状析出相の生成が起こり, 時効時間の経過とともに大きく成長している。

Fig. 7は1073K, 180 ks時効材に析出した板状相のTEM組織および組織中に○印で示す領域のSAD図形である。SAD図形では, 母相 $\gamma$ の回折斑点以外に $\delta$ 相(Ni<sub>3</sub>Nb: 斜方晶, D0<sub>4</sub>型構造)の001や011等の回折斑点が認められる。Fig. 7の結果によると,  $\delta$ 相と母相 $\gamma$ との間には{111} <sub>$\gamma'$</sub> //

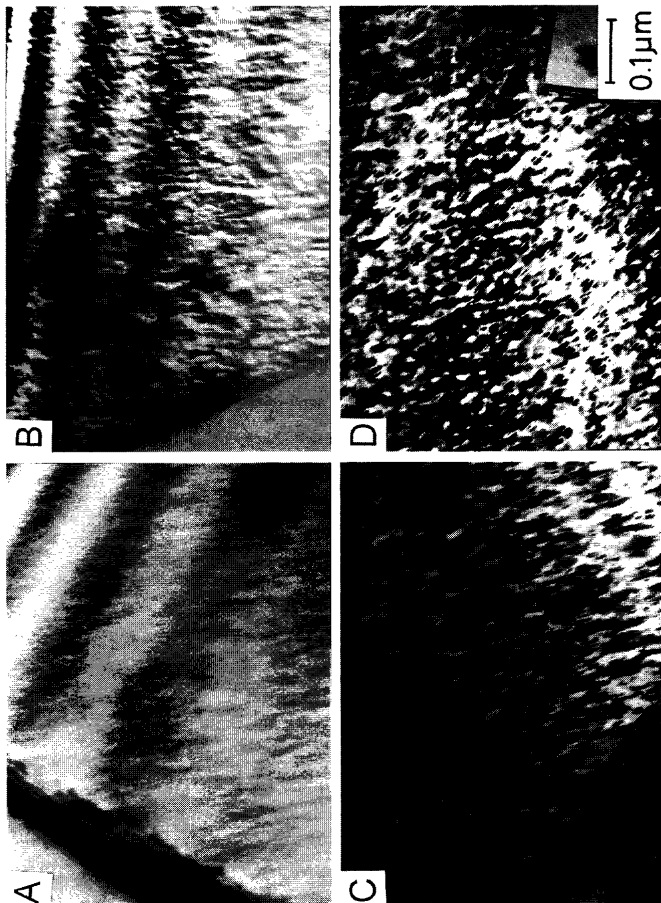


Fig. 3. Transmission electron micrographs of bright-field image for alloy 625 aged at 943K for 3.6 ks: A, 36 ks; B, 360 ks; C, and 720 ks: D.

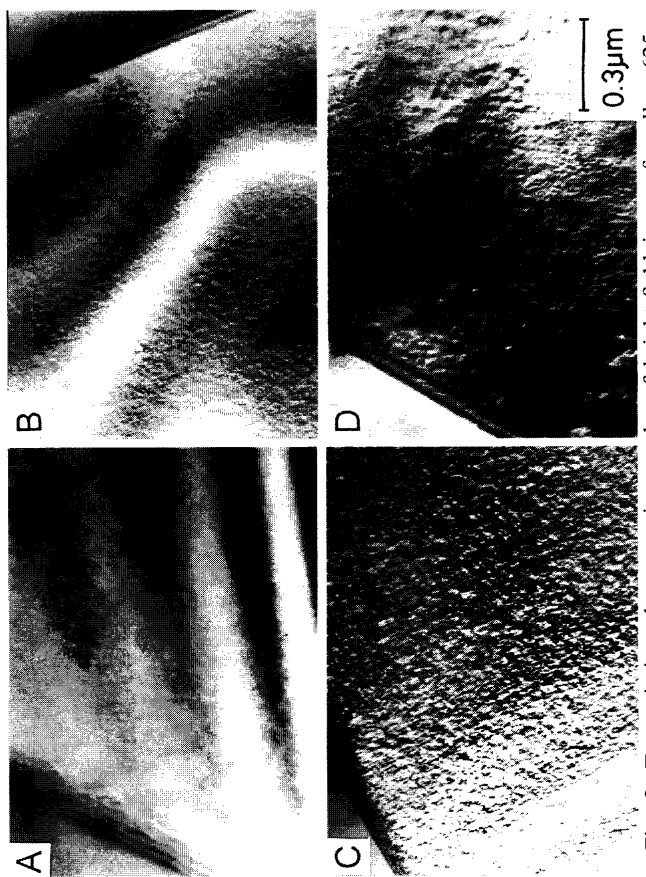


Fig. 2. Transmission electron micrographs of bright-field image for alloy 625 aged at 893K for 3.6 ks: A, 36 ks; B, 360 ks; C, and 720 ks: D.

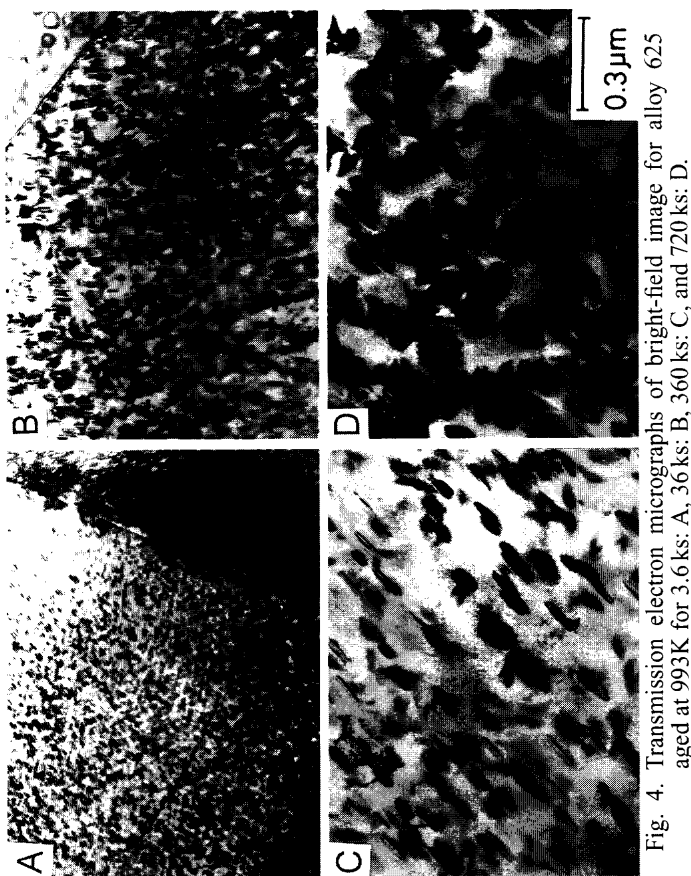


Fig. 4. Transmission electron micrographs of bright-field image for alloy 625 aged at 993K for 3.6 ks: A, 36 ks; B, 360 ks; C, and 720 ks: D.

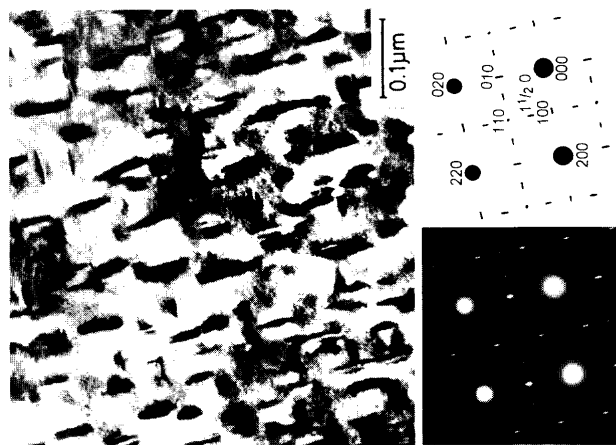


Fig. 5. Transmission electron micrograph of bright-field image and selected-area electron diffraction pattern of alloy 625 aged at 993K for 180 ks. Beam along  $[001]_y$  direction.

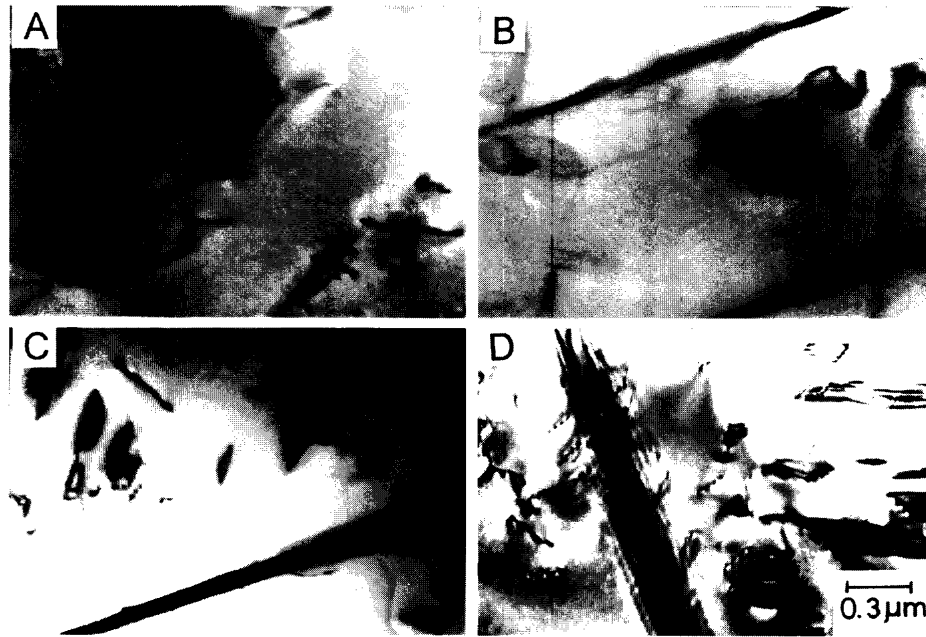


Fig. 6. Transmission electron micrographs of bright-field image for alloy 625 aged at 1073K for 3.6 ks: A, 36 ks: B, 360 ks: C, and 720 ks: D.

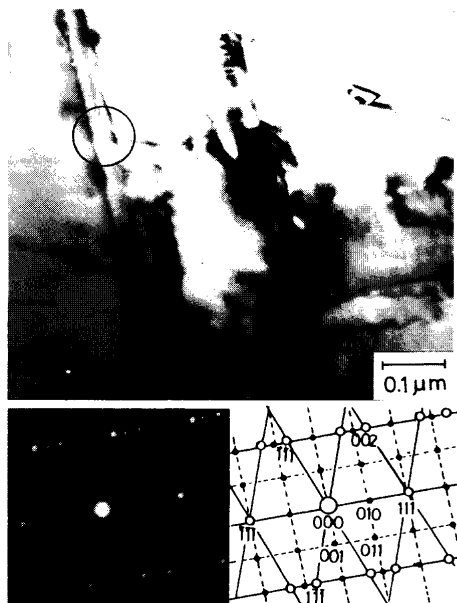


Fig. 7. Transmission electron micrograph of bright-field image (BFI) and selected-area electron diffraction (SAD) pattern of alloy 625 aged at 1073K for 180 ks. SAD pattern was obtained from the area indicated as an open circle in BFI micrograph. Beam along  $[110]_{\gamma}$  and  $[100]_{\delta}$  directions.

$(010)_{\delta}$ および $\langle 010 \rangle_{\gamma} // [100]_{\delta}$ なる結晶学的方位関係が成立しているが、これは他のNi基合金で知られている $\delta$ 相に関する報告<sup>11)</sup>と一致している。 $\delta$ 相はX-750Mおよび718M合金では993Kのそれぞれ36および360 ks以上の時効材で、また、これより高温では短時間時効材で生成することが確認されている。これに対し、625合金では1033K以下の時効温度において $\delta$ 相は認められなかった。このように625合金はX-750Mおよび718M合金に比べ、 $\delta$ 相の生成

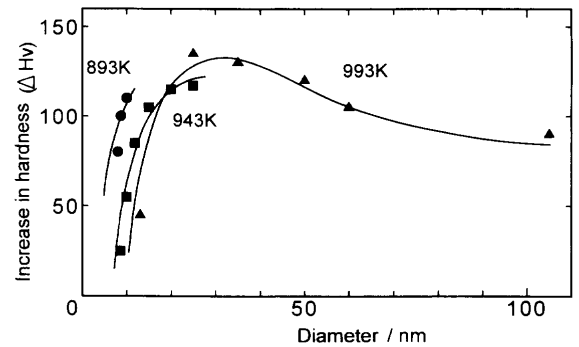


Fig. 8. Increase in hardness versus diameter of  $\gamma'$  precipitates in alloy 625 at aging temperatures of 893, 943 and 993K.

がかなり抑制されている。

### 3.3 $\gamma'$ 相の粒子径と硬さの関係

時効硬化曲線と組織変化を比較すると、時効に伴う $\gamma'$ 相の析出とその後の成長は硬化と密接な関係があることを暗示している。そこで、 $\gamma'$ 相の板面の直径と時効に伴う硬さの増加量の相関を調べたところ、Fig. 8を得た。Fig. 8の結果によると、 $\gamma'$ 相の粒子径が小さい場合は硬化への寄与は小さいが、粒子径が30~35 nm近傍で最も硬化する。その後、 $\gamma'$ 相が粗大化するに伴って漸次軟化する。これらの傾向は析出硬化型合金に認められる一般的傾向と一致している。ただし、X-750M合金<sup>8)</sup>は $\gamma'$ 相の粒子径が25~30 nmで最大約HV280硬化するが、625合金では最高硬さに達する $\gamma'$ 相の粒子径が大きく、硬化の程度は小さい(約HV130)という特徴がある。

### 3.4 $\gamma'$ 相の粗大化速度

固溶化熱処理後の過飽和固溶体が時効処理により析出を

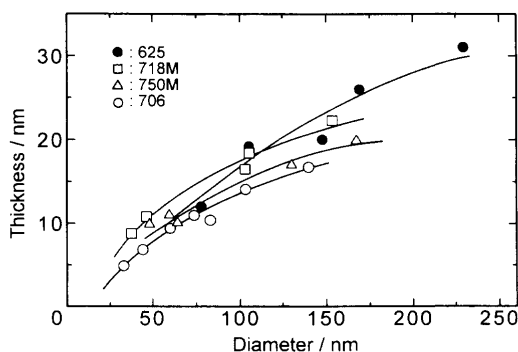


Fig. 9. Thickness versus diameter for  $\gamma''$  precipitates during aging for various Ni base superalloys.

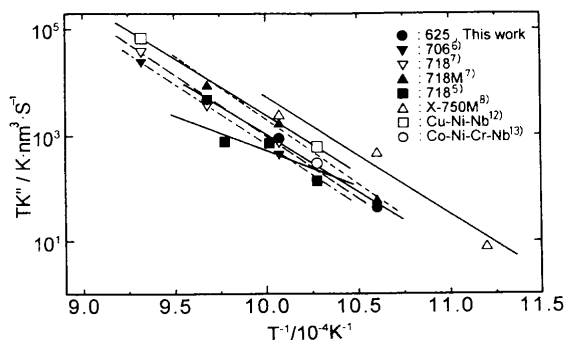


Fig. 11. The logarithm of the parameter  $TK''$  versus the reciprocal of the absolute temperature  $T$  for growth of  $\gamma''$  precipitates in various alloys.

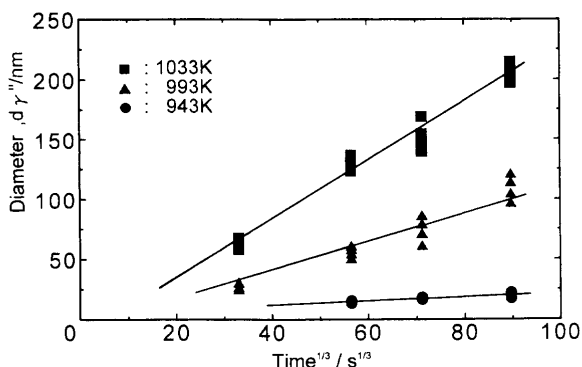


Fig. 10. Diameter of  $\gamma''$  precipitates versus cubic root of aging time for alloy 625 at various temperatures.

起こし、溶質原子は平衡濃度に達する。平衡に達した後に起こる析出物の粗大化は、母相と析出相との間の界面エネルギーの減少を駆動力として起こり、Ostwald成長と呼ばれている。析出相の粗大化が拡散律速に基づいたOstwald成長に従う場合、円板状分散粒子の成長には式(1)が成立すると言われている<sup>5)</sup>。

$$d^3 - d_0^3 = 128\sigma q D C_e V_m^2 t / 9\pi R T = K'' t \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $d_0$ および $d$ はそれぞれ成長開始時( $t=0$ )および時間 $t$ における円板状析出粒子の平均直径、 $\delta$ は析出相と母相との界面の界面エネルギー、 $q$ は円板の直径 $d$ と厚さ $h$ の比 $d/h$ (アスペクト比)、 $D$ は母相中の溶質原子の拡散係数、 $C_e$ は無限大の大きさを有する粒子と平衡する母相中の溶質原子濃度、 $V_m$ は析出相のモル容積、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $K''$ は成長速度定数である。

Fig. 9は625合金に対する $\gamma''$ 相の直径および厚さの関係の実測結果を示す。また、同図には、 $\gamma''$ 相を生成する他のNi基合金の測定結果も示す。Fig. 9からわかるように、625合金では直径 $d$ が77から226nmへ大きくなると厚さ $h$ は11.6から31.0nmへと増加し、アスペクト比 $q$ は6.6から7.3へと大きくなる傾向がある。これは他の合金の場合と類似した傾向であるが、625合金では $q$ にみられる変化はより小さくなっている。

$\gamma''$ 相の粗大化速度の解析に式(1)の適用を試みた。解析

は $\delta$ 相が $\gamma''$ 相の粗大化に影響を与えることのない領域について行った。得られた $\gamma''$ 相の平均粒子径と時効時間の1/3乗の関係を図10に示す。プロット点に多少のばらつきはあるものの、いずれの時効温度でも $d$ と $t^{1/3}$ は1本の直線で整理でき、 $\gamma''$ 相の粗大化が $\gamma/\gamma''$ 相の界面エネルギーの減少を駆動力とするOstwald成長機構に従った体積拡散律速型の反応であることを示唆している。

### 3.5 $\gamma''$ 相の粗大化の活性化エネルギー

$\gamma''$ 相の粗大化は体積拡散律速型反応であることを示唆したが、通常、拡散係数の温度依存性は $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ の形式で表される。ここで $D_0$ は前指数項、 $Q$ は拡散の活性化エネルギーである。したがって、式(1)の $K''$ は式(2)で表される。

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

$\sigma$ ,  $C_e$ ,  $V_m$ ,  $q$ 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粗大化の活性化エネルギー $Q$ を求めることができる。

Fig.11はFig.10より求めた各時効温度における $\gamma''$ 相の成長速度定数 $K''$ と温度 $T$ の積をArrheniusプロットしたものである。比較のために、母相中に $\gamma''$ 相を生成するNi基合金のこれまでに報告された結果も併せて示してある。上記の積 $TK''$ はいずれもそれぞれ1本の直線で整理できることを示している。Fig.11によると、625合金の結果はHanらの報告<sup>5)</sup>したInconel 718より直線の勾配は大きく、RaghavanらのCu-Ni-Nb系の結果<sup>12)</sup>に近い。同図の各直線の勾配から得られる活性化エネルギーの値をTable 2に示す。同表からわかるように、625合金の活性化エネルギーの値は418kJ/molである。この値は、HanらによるInconel 718に対する298kJ/molよりもかなり大きい。Cu-Ni-Nb系に対する428kJ/molや706, 718, 718MおよびX-750M合金に対する398~464kJ/molに近い値となっている。

$\gamma''$ 相の主成分は $Ni_3Nb$ であるが、AlやTiをはじめ多くの元素が置換する可能性がある<sup>14,15)</sup>。625合金の $\gamma''$ 相の成長に直接関与し得る元素としては、Ti, Al, Cr, Mo, Feおよび

Table 2. Values of activation energy obtained for growth of  $\gamma''$  precipitates in various alloys (kJ/mol).

Alloy	This work 625	706 <sup>6)</sup>	Inconel 718	718M <sup>7)</sup>	X-750M <sup>8)</sup>	Cu-Ni-Nb <sup>12)</sup>
Activation energy	418	431	451 <sup>7)</sup> , 298 <sup>5)</sup>	464	398	428

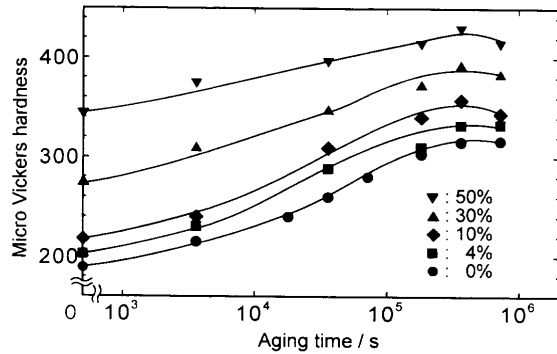


Fig. 12. Micro Vickers hardness versus aging time for alloy 625 aged at 943K after cold-rolling at various reductions.

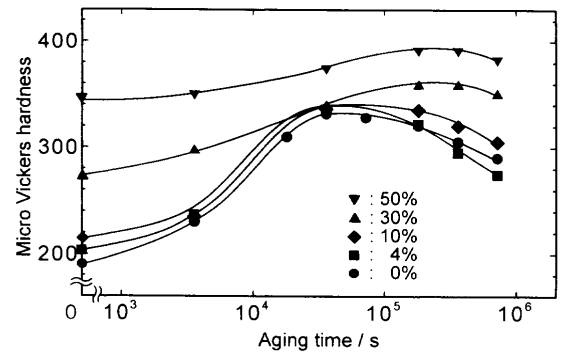


Fig. 13. Micro Vickers hardness versus aging time for alloy 625 aged at 993K after cold-rolling at various reductions.

Nbが挙げられる。Ni中のTi, Al, Cr, MoおよびFeの不純物拡散の活性化エネルギーは、それぞれ257 (1377~1550K), 268 (1383~1573K), 272 (1373~1541K), 288 (1423~1673K) および253 kJ/mol (1173~1643K)と報告<sup>16)</sup>されている。本研究の $\gamma'$ 相で得られた程度の大きな値をもつ元素は見あたらない。ただし、Niと同じ結晶構造で格子定数の近い $\gamma$ -Fe中のNbの不純物拡散の活性化エネルギーが344 kJ/mol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。このことは、625合金の $\gamma'$ 相の粗大化で得られた大きな活性化エネルギーは合金中のNbの拡散が律速することを示唆している。

### 3.6 時効硬化に及ぼす塑性ひずみの影響

50%冷間圧延材の再結晶は約1050K以上で起こることが確認されたことから、この実験では再結晶の影響はないと判断した。

Fig.12に943K時効材の時効時間と硬さの実測結果を示す。圧下率4, 10, 30および50%の冷間圧延で硬さはそれぞれ約HV10, HV25, HV85およびHV155増加する。4%圧延材を時効加熱処理すると、未圧延材と比較して、加工硬化による硬さの増加分を維持したまま時効硬化する。10%圧延でも同様な傾向が認められる。30%圧延材でも同様であるが、最高硬さは約HV390で硬さの増加量は約HV115となり、未圧延材の増加量HV125と比較して若干小さい。50%圧延材では最高硬さは約HV430であるが、硬さの増加量は約HV85であり、更に小さい。893K時効材についても同様な傾向が認められた。

Fig.13に993K時効材の時効時間と硬さの関係を示す。4%圧延材では未圧延材と明確な違いは認められない。10%圧延材では加工硬化による硬さの増加はあるが、時効挙動は未圧延材と大差はない。0, 4および10%圧延材では

36 ks程度で最高硬さに達するが、30%圧延材では36 ksで十分に硬化せず180 ks程度で最高硬さに達した後、時間の経過とともに軟化する。最高硬さは未圧延材と比較して約HV30高い。しかし、未圧延材は時効前と比較して最高硬さにおいて約HV140増加するが、30%圧延材では約HV85であり時効硬化の程度は小さくなっている。50%圧延材も30%圧延材と同様の傾向を示し、最高硬さの増加も約HV50と小さい。これ以上に圧下率を大きくしても十分な時効硬化は期待できないと推測される。事実、Fig.13には示していないが、圧下率80%の993K、180 ks時効材では硬さは冷間圧延時のHV470程度であり、時効硬化はほとんど起こらなかった。

Fig.14は10%冷間圧延後の943K、36 ks: A, 180 ks: B, 360 ks: Cおよび720 ks: D時効材のTEM組織である。36 ks時効材: Aで母相中に極めて微細な $\gamma''$ 相が高密度に析出している。転位付近にも $\gamma''$ 相が密に析出している。 $\gamma''$ 相は時効時間の経過とともに成長するが母相との整合ひずみコントラストや高い転位密度のため、形状の識別は難しい。360 ks時効材: Dでは、転位に沿って線状に配列して析出している $\gamma''$ 相だけでなく、転位とは無関係に析出している $\gamma''$ 相も多く認められる。

Fig.15は10%冷間圧延後の993K、3.6 ks: A, 36 ks: B, 180 ks: Cおよび360 ks: D時効材のTEM組織である。993K時効材では $\gamma''$ 相は母相中に均一に生成することなく、主に転位を優先的析出場所として析出している。転位上に析出した $\gamma''$ 相は時効時間の経過とともに成長する。ただし、この場合も析出に伴う整合ひずみコントラストと転位のため、 $\gamma''$ 相の形態の判別は難しい。圧下率のさらに大きな時効材についても同様な観察を試みたが、薄膜試料を用いたのではいずれの場合でも $\gamma''$ 相の精度の高い形態観察は困

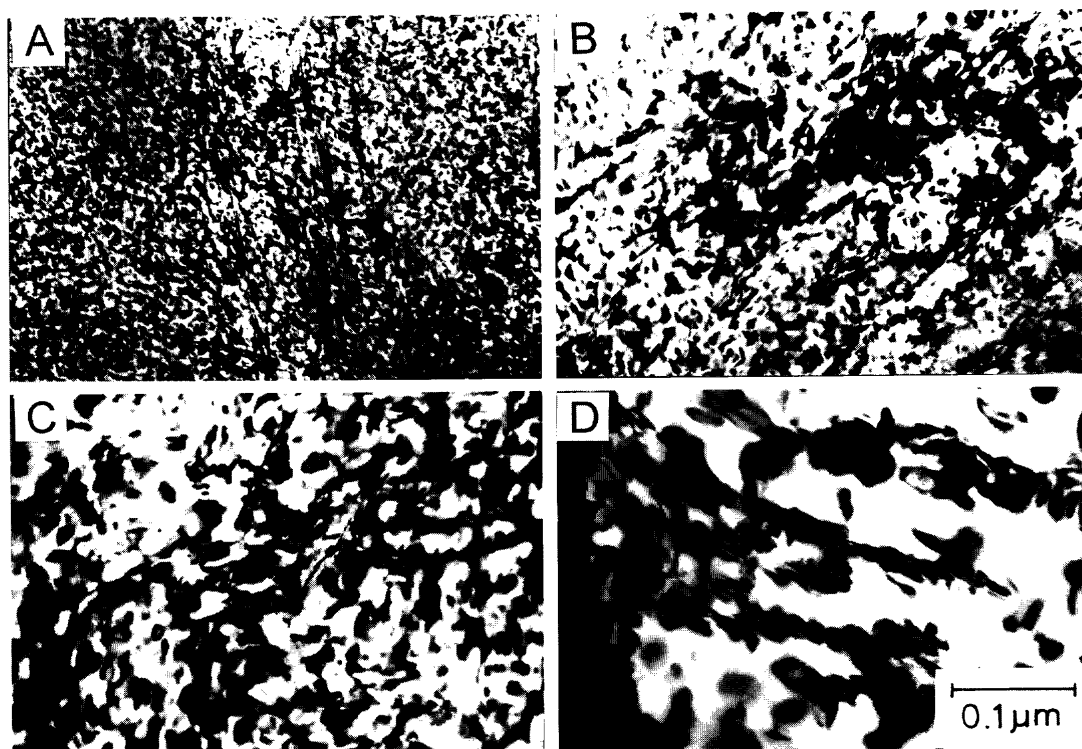


Fig. 14. Transmission electron micrographs of bright-field image for alloy 625 aged at 943K for 36 ks: A, 180 ks: B, 360 ks: C, and 720 ks: D after cold-rolling at a reduction of 10%.

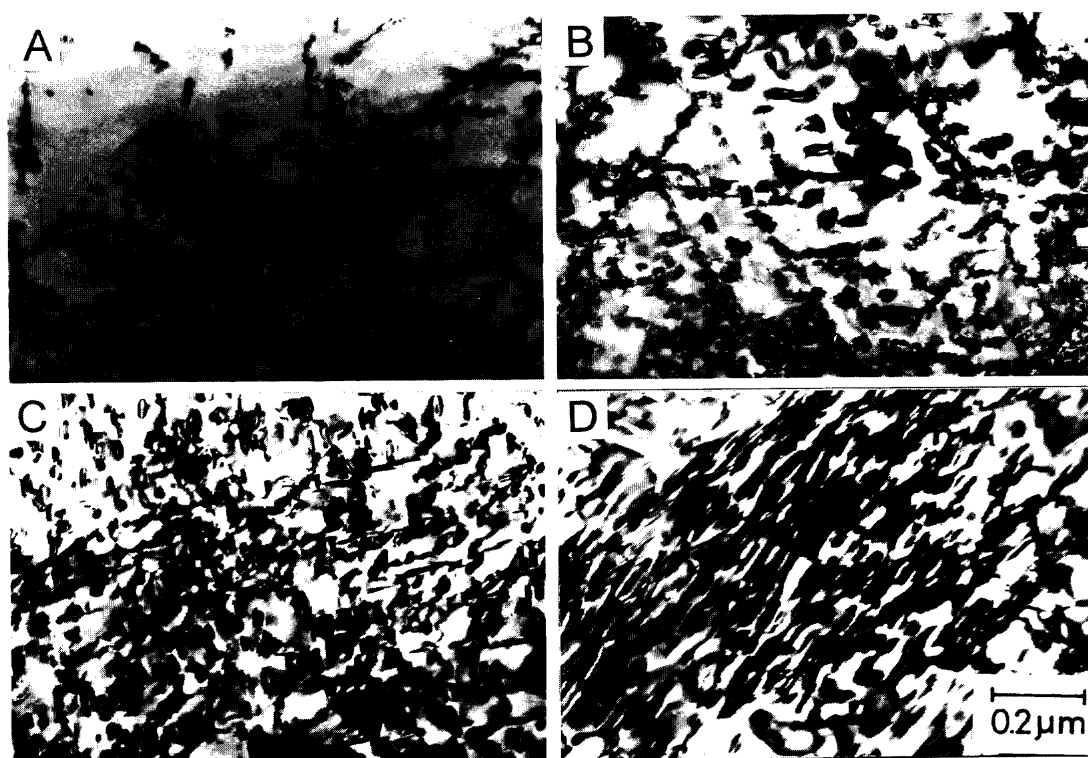


Fig. 15. Transmission electron micrographs of bright-field image for alloy 625 aged at 993K for 3.6 ks: A, 36 ks: B, 180 ks: C, and 360 ks: D after cold-rolling at a reduction of 10%.

難であった。

Fig.16は固溶化熱処理後それぞれ4%: Aおよび50%冷間圧延後: Bの993K, 360 ks時効材から得られた $\gamma'$ 相のカーボン抽出レプリカのTEM像である。母相 $\gamma$ が存在しない

ため、 $\gamma'$ 相の形態が鮮明に観察される。4%圧延後の時効材: Aでは $\gamma'$ 相は転位線上に優先析出し、低転位密度で析出密度が小さいため、 $\gamma'$ 相は大きく成長し、粗大化する傾向が認められた。 $\gamma'$ 相は菊花状にコロニーを形成して

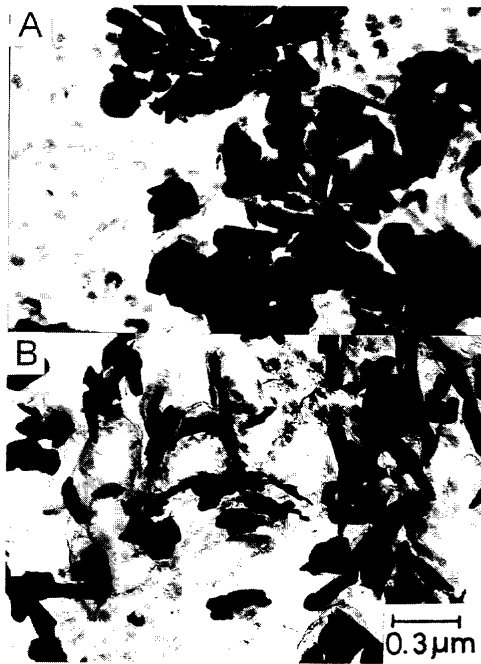


Fig. 16. Transmission electron micrographs of bright-field image for  $\gamma'$  precipitates extracted from alloy 625 aged at 993K for 360 ks after cold-rolling at reductions of 4%: A and 50%: B.

成長する特徴があった。50%圧延後の時効材: Bでは $\gamma'$ 相は同様に転位線上に析出する傾向はあるが、高転位密度で析出密度が高いため、個々の粒子の成長速度は遅く、粗大化し難い傾向があった。943K以下の時効材あるいは993K以上の時効材でも圧下率の大きい圧延材では $\gamma'$ 相はいずれも微細に分散して析出し、コロニー状に析出することはなかった。このような結果から、Fig.15の冷間圧延後の993K時効材において、10%以下の圧延材と30%以上の圧延材で時効挙動に差が現れたのは、析出する $\gamma'$ 相の成長挙動に相違があるためであることが明らかとなった。ただし、未圧延材に析出する $\gamma'$ 相はFig.16, Bのような菊花状のコロニーを形成することはないが、この温度では析出密度が高くないことから、 $\gamma'$ 相の成長が4~10%圧延材のそれと大きな差がないものと解釈できる。Fig.15の結果によると、993K時効材では30%以上の冷間圧延を施して $\gamma'$ 相の微細分散析出を図ることで加工強化と時効強化を有効に働かせ、しかも、過時効に移行する時期を遅延できることがわかる。

#### 4. 結論

多成分系Ni基超耐熱合金625合金の時効硬化と微視組織

変化を実験的に調査し、析出した $\gamma'$ 相の成長を速度論的に解析した。また、この合金の時効特性に及ぼす塑性ひずみの影響についても調査した。本研究で得られた結果を要約すると、次のようになる。

(1) 625合金は、1373Kで3.6ks固溶化熱処理後、893~1073Kで最長720ks時効加熱処理すると $\gamma$ 母相中に $\gamma'$ 相を析出し、硬化する。893および943K時効材では時効時間720ksでも過時効とはならない。993K時効材では時効時間36ksで最高硬さ(約HV330)に達し、その後過時効となる。

(2)  $\gamma$ 母相中に析出する $\gamma'$ 相の板面の直径が30~35nmになると、合金の硬さが最大値に達する。

(3)  $\gamma'$ 相の粗大化は拡散律速に基づいたOstwald成長機構に従う。同粗大化過程の活性化エネルギーは418kJ/molである。

(4) 固溶化熱処理材に圧下率30%以上の冷間圧延を加えた後に993Kで時効加熱処理すると、 $\gamma$ 母相中に $\gamma'$ 相が微細に分散析出し転位組織の回復が起こりにくくなるため、過時効現象が抑制される。

本研究を実施するにあたり、御支援戴いた富山大学工学部新井甲一教授に対し、また、625合金を提供された太平洋製鋼(株)富山工場に対し、深甚なる謝意を表する。

#### 文 献

- 1) M.Sundaraman and P.Mukhopadhyay: *Mater. Sci. Forum*, **3** (1985), 273.
- 2) E.L.Raymond: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 1415.
- 3) D.F.Paulonis, J.M.Oblak and D.S.Duvall: *Trans. Am. Soc. Met.*, **62** (1969), 611.
- 4) C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel: *Superalloys II, High-temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1987), 97.
- 5) Y.Han, P.Deb and M.C.Chaturvedi: *Met. Sci.*, **16** (1982), 555.
- 6) K.Kusabiraki and S.Saji: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 643.
- 7) K.Kusabiraki, L.Wang, T.Ooka and K.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1341.
- 8) K.Kusabiraki, S.Araie, and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 650.
- 9) K.Kusabiraki, I.Hayakawa and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1369; *ISIJ Int.*, **36** (1996), 74.
- 10) K.Kusabiraki, I.Hayakawa, S.Ikeuchi and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 348.
- 11) I.Kirman and D.H.Warrington: *Metall. Mater. Trans.*, **1** (1970), 2667.
- 12) M.Raghavan: *Metall. Trans. A*, **8A** (1977), 1071.
- 13) M.C.Chaturvedi and D.W.Chung: *Metall. Trans. A*, **10A** (1979), 1579.
- 14) K.Kusabiraki, S.Ikeuchi and H.Komatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 159.
- 15) K.Kusabiraki, H.Komatsu and S.Ikeuchi: *Metall. Trans. A*, **29A** (1998), 1169.
- 16) 金属データブック, 金属学会編, 丸善, 東京, (1974), 25.