

低熱膨張性 41Fe–29Ni–22Co–4Nb–2Cr–1Ti–0.5Al–0.5Si 超耐熱合金の時効組織

草開 清志*・青木 美香*²・佐治 重興*³

Aged Microstructures of a Low Thermal Expansion 41Fe–29Ni–22Co–4Nb–2Cr–1Ti–0.5Al–0.5Si Superalloy

Kiyoshi KUSABIRAKI, Mika AOKI and Shigeoki SAJI

Synopsis : 41Fe–29Ni–22Co–4Nb–2Cr–1Ti–0.5Al–0.5Si alloy (alloy 929C) is the latest low thermal expansion superalloy with a good resistance to SAGBO (Stress Accelerated Grain Boundary Oxidation) embrittlement at elevated temperatures. This alloy is strengthened by the precipitation of γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$; L_{12}) phase in the alloy matrix. This study was carried out to elucidate the relation between the age-hardening and the growth of γ' precipitates in alloy 929C by micro Vickers hardness test and transmission electron microscopy.

The results obtained in this study are as follows:

(1) Comparing with the similar superalloys like alloys 909 and 929, the age-hardening rate in alloy 929C is slow, its peak hardness is high, and the overaging is suppressed.

(2) Age-hardening proceeds with growing γ' precipitates and the hardness reaches to the maximum in the size of γ' precipitates 11~13 nm. After reaching to the maximum value the hardness decreases gradually according to the coarsening of γ' phase. Though the γ' precipitates in the alloy 929C are relatively stable, they transform gradually to a stable η phase with increasing aging time but never transform to η phase unlike alloys 909 and 929.

(3) The growth kinetics of the γ' precipitates are explained by Ostwald ripening theory of volume diffusion controlled growth. The apparent activation energy for the growth of γ' precipitates was estimated to be 259 kJ/mol which was nearly equal to those of diffusion of Ti or Fe atoms in γ -iron or nickel.

(4) The γ' phase precipitates in sphere in the early stage of aging and shifts to in cubic with increasing aging time. The γ' precipitates with the size of 150~200 nm change to a star-like form with eight horns according to the growth of $\langle 111 \rangle_{\gamma'}$ direction.

Key words: iron and nickel base alloy; superalloy; age-hardening; precipitation; gamma prime phase; eta phase; kinetics; Ostwald ripening.

1. 緒言

超耐熱合金 41Fe–38Ni–13Co–5Nb–1.5Ti–0.4Si 合金 (909 合金) は高温で優れた強度と低熱膨張性を有するが^{1,2)}、この合金のいっそうの高温性能の向上を目指して、近年、41Fe–29Ni–22Co–4Nb–2Cr–1Ti–0.5Al–0.5Si 合金 (929C 合金) が開発された³⁾。929C 合金は、従来の 909 合金や 929 合金に比べて、多量の Co を含むことで高温における低熱膨張係数の維持が確保され、少量の Cr, Si を含むことで応力加速粒界酸化 (SAGBO) 脆性に対するある程度の抵抗性が付与された。このように従来の合金をしのぐ特性が得られたことから、929C 合金はガスタービンエンジンなどの各種高温構造材料として将来の利用が期待されている。

929C 合金は固溶化熱処理後、時効することで母相中に微細な γ' 相 ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$: 立方晶, L_{12} 型構造, 準安定相, $a=0.3595$ nm) を析出し、高強度が得られる³⁾。しかし、929C 合金は開発されてから日が浅く、時効特性について

は十分に明らかにされていない。本研究では 929C 合金の時効に伴って析出する γ' 相の成長挙動と相の安定性について調査した。

2. 実験方法

総量 10 kg の 929C 合金を真空高周波誘導溶解し、鑄込み後、約 20 mm×20 mm×200 mm の寸法に鍛造した。これに 1253K, 3.6 ks 加熱後空冷の熱処理を行い供試材とした。化学組成を Table 1 に示す。供試材を 1 mm×20 mm×20 mm の大きさに切断した後、1253K, 3.6 ks, Ar 気流中で加熱後水

Table 1. Chemical composition of alloy 929C. (mass%)

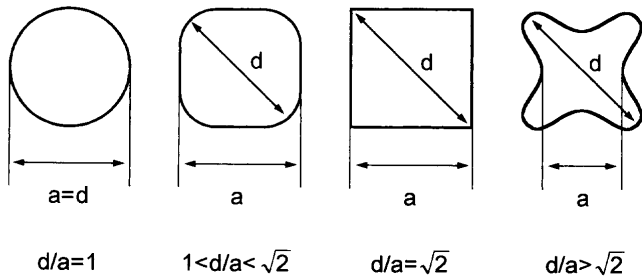
Fe	Ni	Co	Nb	Cr	Ti	Al
40.25	29	22.39	3.97	1.93	1.25	0.58
Si	Mn	C	B	P	S	
0.48	0.11	0.03	0.004	0.002	0.001	

平成 12 年 11 月 8 日受付 平成 12 年 11 月 29 日受理 (Received on Nov. 8, 2000; Accepted on Nov. 29, 2000)

* 富山大学地域共同研究センター (Center for Cooperative Research, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930-8555)

* 2 富山大学学生 (Student, Toyama University)

* 3 富山大学工学部 (Faculty of Engineering, Toyama University)

Fig. 1. Morphology of γ' precipitates.

冷の固溶化熱処理を行い、これを真空中、993K~1073Kで最大1440ks時効処理し、試料とした。

時効材はエメリー紙で表面研磨後、硫酸15cm³+硝酸15cm³+塩酸10cm³+フッ酸14cm³+過酸化水素水50cm³+水70cm³の溶液で化学研磨を行い、厚さ30μmまで薄くした後、直径3mmの円板状に打ち抜いた。これを双ジェット法により過塩素酸12cm³+酢酸88cm³溶液中で電解研磨(45V, 0.5A/cm²)し、薄膜試料とした。得られた薄膜試料を加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて組織観察し、生成相の同定を行った。析出相の形態観察には一部、カーボン抽出レプリカを用いた。抽出レプリカは電解抽出(2V, 60A/m²)後、2段レプリカ法で得た。抽出液は10%アセチルアセトン+1%塩化テトラエチルアンモニウム+メタノール溶液を用いた。

各時効温度および時効時間ごとのTEM組織写真(明視野像)を3~4視野ずつを選び、それぞれ約100個の γ' 相粒子の粒子径を測定し、 γ' 相の平均粒子径を求めた。立方体状に成長しているものについては電子線の入射方向が[001]_γの明視野像を用い、 γ' 相粒子の二辺の長さの平均をとり平均粒子径とした。

γ' 相の形態を評価するために、同じくTEMを用いて薄膜試料の[001]_γより組織写真を撮影した。解析にはFig. 1に示すように立方体状を帯びた γ' 相の一辺の長さを a 、対角線の長さを d として組織写真よりルーペを用いて各部の長さを測り、比 d/a より γ' 相の形態を評価した。比 d/a は γ' 相の形態が球状であれば1、立方体に近づくにつれて $1 \sim 2^{1/2}$ 、完全な立方体では $2^{1/2}$ に成る。さらに大きく成長した星型の形状では $2^{1/2}$ 以上となる。

3. 実験結果と考察

3.1 時効硬化

929C合金の固溶化熱処理後の時効時間と硬さの関係をFig. 2に示す。固溶化熱処理まま材の硬さはHV240である。893K時効材は時効時間の経過と共に徐々に硬化し、約360ks後に最高硬さHV508に達する。943K時効材も時効時間の経過とともに徐々に硬化し、約180ks後に最高硬さに達する。993K時効材の硬化速度は893K, 943K時効材に

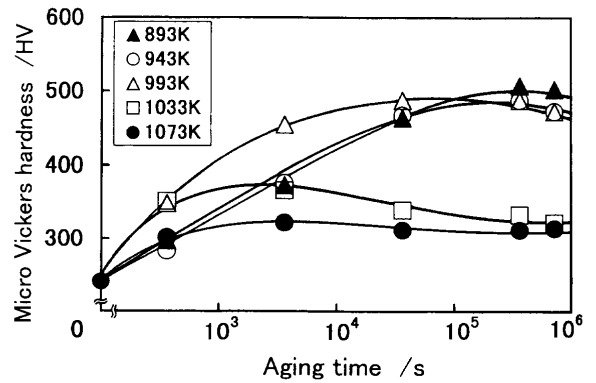


Fig. 2. Variations in micro Vickers hardness of alloy 929C with aging time at various aging temperatures.

比べて増加し、約23ks後に最高硬さに達する。その後過時効となり漸次軟化する。1033K時効材では約1.2ks後に最高硬さに達する。1073K時効材では約2.5ks後に最高硬さに達した後は、時効時間が経過しても硬さはほとんど変化しない。

929C合金は従来の909合金、929合金^{4,5)}と比較して時効硬化が遅く、最高硬さが大きく(909合金: $Hv_{(max)}$ = 約400, 929合金: $Hv_{(max)}$ = 約460)、過時効がかなり遅れる傾向がある。

3.2 時効材の微視組織

893K時効材(0.36ks:A, 3.6ks:B, 36ks:Cおよび360ks:D)のTEM組織をFig. 3に示す。A, B, Cの組織では低温時効のため、時効が遅く析出相の有無は明瞭でない。Dでは微細な γ' 相が析出している。析出相が γ' であることは制限視野電子回折(SAD)で確認されている。SADによると、A~Dのいずれの場合も γ' 相の析出があることを示したが、析出相はいずれも微細なため、この倍率では形状、大きさは明瞭でない。

993K時効材(0.36ks:A, 3.6ks:B, 36ks:Cおよび360ks:D)のTEM組織をFig. 4に示す。A, Bはいずれも微細な γ' 相の生成を暗示する組織である。C, Dは γ' 相の生成を示しており、時効時間の経過とともに析出した γ' 相が成長することを示している。

1033K時効材(0.36ks:A, 3.6ks:B, 36ks:Cおよび360ks:D)の結果をFig. 5に示す。この温度では時効開始後短時間で γ' 相の生成が確認されるようになり、時効時間の経過とともに γ' 相は速やかに成長している。Dでは γ' 相は成長が進み、形状が立方体状になっている。なお、Dの写真右端から左上方向に伸びた板状析出物は η 相(Ni₃Ti)である。 η 相は準安定な γ' 相の析出後に生成し、既に析出している γ' 相を吸収してWidmanstätten状に漸次成長した。 η 相はこの合金の安定析出相である。これまでの研究によると、909合金や929合金の時効材では γ' 相や η 相以外に板状の ϵ 相((NiCoFe)₃(NbTiSi):六方晶, Co₃V構造)の生成が確認された^{4,5)}が、929C合金では ϵ 相の析出は確認され

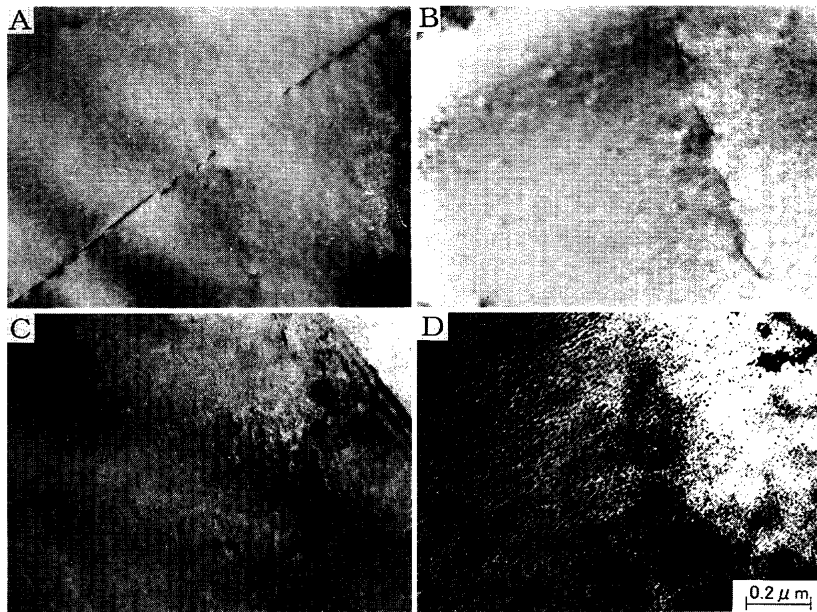


Fig. 3. Transmission electron micrographs of alloy 929C aged at 893K for 0.36 ks : A, 3.6 ks : B, 36 ks : C and 360 ks : D.

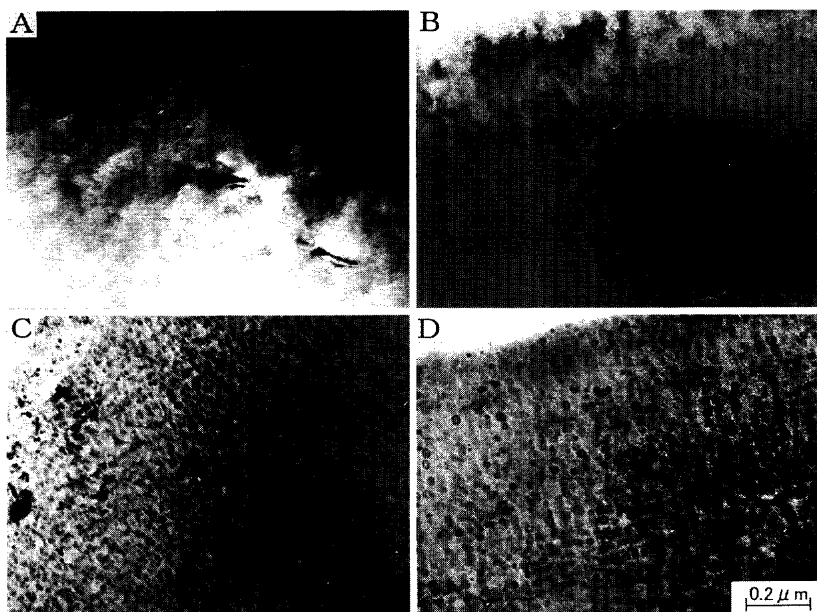


Fig. 4. Transmission electron micrographs of alloy 929C aged at 993K for 0.36 ks : A, 3.6 ks : B, 36 ks : C and 360 ks : D.

なかった。

929C合金を高温の1073Kで時効すると、Fig. 6に示すように、母相の特定の $(111)_\gamma$ 面に集中して γ' 相が析出する傾向を示し、 γ' 相の均一な生成のない領域が生じた。SADには100や110に γ' 相の存在を示す超格子斑点が確認される。この場合の γ' 相もまた時効時間の経過とともに η 相に移行した。

Fig. 7は1073K時効材に析出した板状析出相の明視野像とそのSADを示したものである。SADによると、電子線は $[010]_\eta$ から入射しており、板状析出相が安定相の η 相(六方晶、 DO_{24} 型構造)であることを示している。

3.3 γ' 相の平均粒子径と硬さの関係

時効硬化挙動はFig. 2に示したとおりであるが、この結

果は時効に伴う γ' 相の微細析出による硬化とその後の粗大化による軟化および η 相析出による軟化の影響が複合されたものである。そこで、 γ' 相の析出と成長のみによる硬化挙動を明らかにするため、 η 相の析出の影響のない領域における γ' 相の平均粒子径と硬さの増加量との関係を求めたところ、Fig. 8に示す結果を得た。この合金は γ' 相の粒子径が11~13nm近傍で最も硬化し、 γ' 相の成長につれて硬化能は低下することを示している。909合金では18~19nmで最も硬化することを示したが、分散粒子を含む系での転位の運動に関するオロワン応力を考えると、929C合金では多量の微細な γ' 相粒子が高密度に析出することを暗示している。

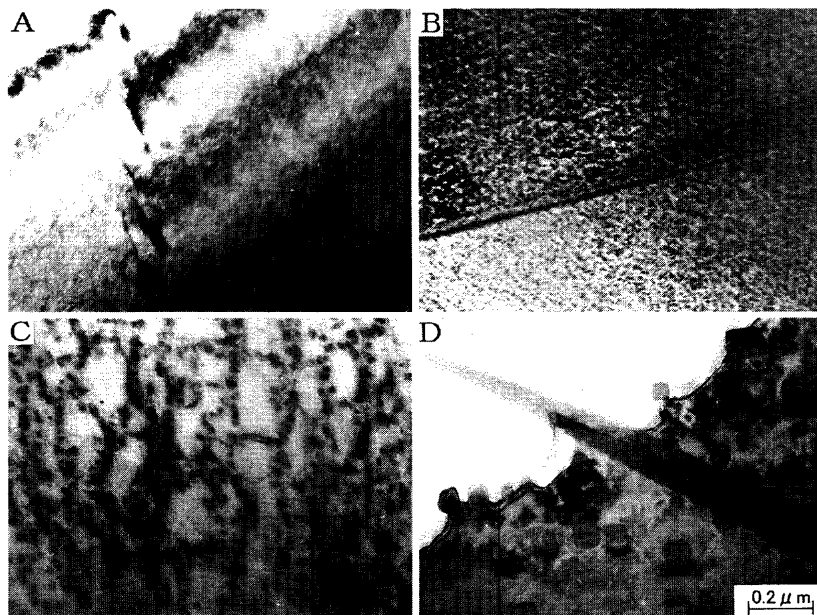


Fig. 5. Transmission electron micrographs of alloy 929C aged at 1033K for 0.36 ks : A, 3.6 ks : B, 36 ks : C and 360 ks : D.

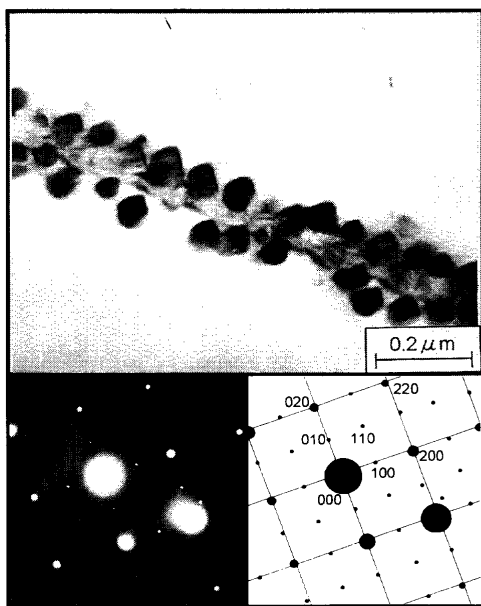


Fig. 6. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of alloy 929C aged at 1073K for 43.2 ks. Beam along [001]_γ.

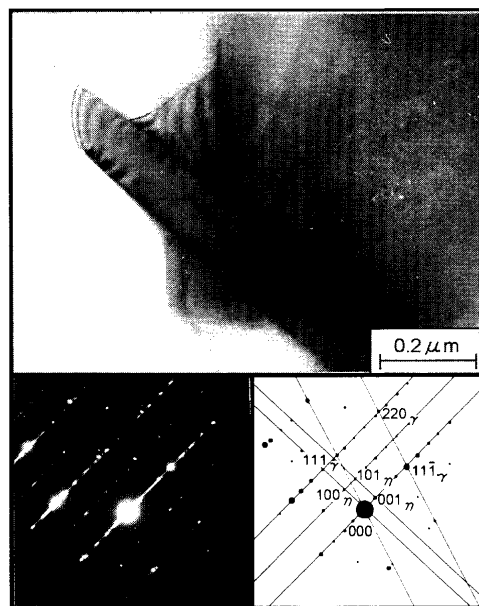


Fig. 7. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of alloy 929C aged at 1073K for 720 ks. Beam along [001]_γ and [010]_η.

3.4 γ'相の成長速度

γ'相は時効時間の経過とともに漸次成長することを示したが、γ'相の成長が Ostwald 成長機構に従う⁴⁾と仮定し、TEM組織写真から平均粒子径を測定し、γ'相の平均粒子径 $d_{\gamma'}$ と時効時間 t の1/3乗との関係をプロットした結果をFig. 9に示す。プロット点に多少のばらつきがあるものの、いずれの時効温度でも $t^{1/3}$ と $d_{\gamma'}$ の間の関係はそれぞれ一本の直線で整理できることを示している。Fig. 9の直線の勾配からγ'相の成長速度定数を求め、温度 T との積を Arrhenius プロットした結果をFig.10に示す。Fig.10はこのプロット点もまた一本の直線で整理できることを示している。

以上の結果からγ'相の成長は、Ostwald 成長機構に従った体積拡散律速型の反応であることが示唆される。Fig.10に示した Arrhenius プロットの直線の勾配から成長の見掛けの活性化エネルギーを求めると259 kJ/mol が得られた。これは既に報告した909合金中のγ'相の値254 kJ/mol とほとんど等しい。両合金ではγ'相の成長機構はほとんど変わらないと言える。一般的にγ'相はNi₃(Ti,Al)が主体であるが、Fe, Co, Nb等もγ'相の形成に関与する元素である。929C合金中の各元素の拡散係数が明らかでないため、厳密な判断はできないが、γ-Fe中のFe, Ni, Ti, Co, Nbの体積

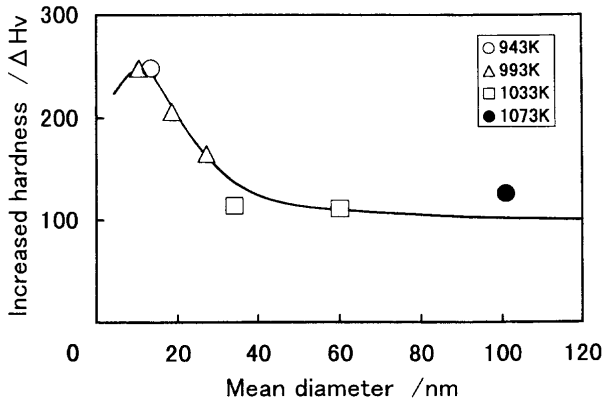


Fig. 8. Relations between increased hardness and mean diameter of γ' precipitates in alloy 929C.

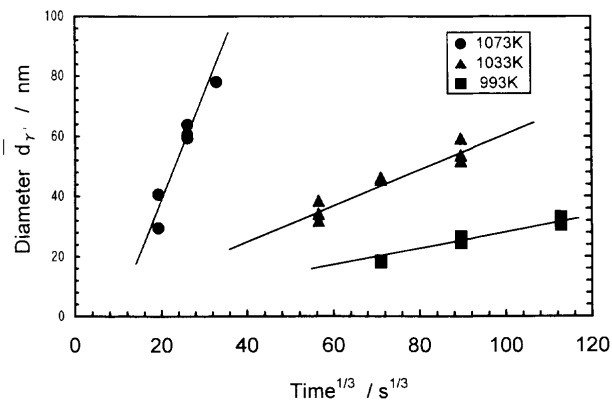


Fig. 9. Diameter of γ' precipitates versus cubic root of aging time for alloy 929C at various temperatures.

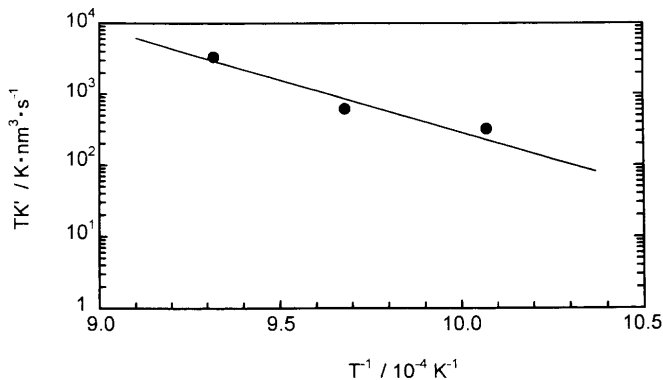


Fig. 10. The logarithm of TK' versus the reciprocal of the absolute temperature T for growth of γ' precipitates in alloy 929C.

拡散の活性化エネルギーはそれぞれ 280, 314, 251, 302, 344 kJ/mol, また Ni 中の Fe, Ni, Ti, Co, Nb の体積拡散の活性化エネルギーは, 測定例のない Nb を除いて, それぞれ 253, 281, 257, 269 kJ/mol と報告されている^{6,7)}. 本研究で得られた 259 kJ/mol の活性化エネルギーは, γ -Fe あるいは Ni 中の Ti あるいは Fe の拡散の活性化エネルギーに比較的近いことがわかる. 本解析の結果のみから γ' 相の成長を律速する化学種を決定することはできないが, 成長の活性化エネルギーの点から判断すると, Ti あるいは Fe の体積拡

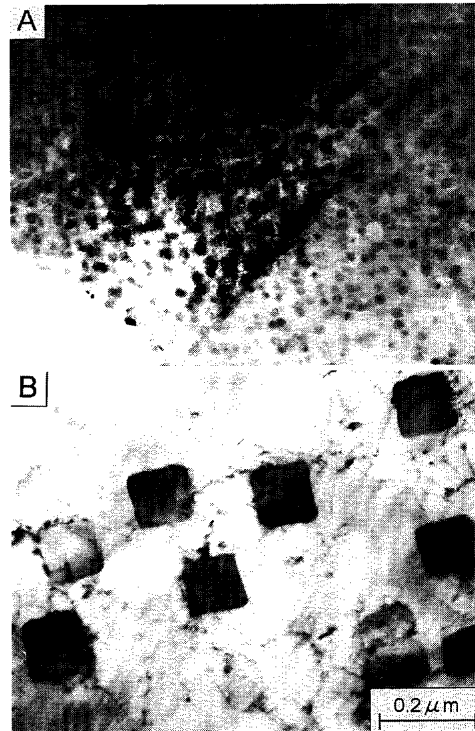


Fig. 11. Transmission electron micrographs of alloy 929C aged at 1073K for 9 ks: A and 36 ks: B. Beam along $[100]_{\gamma}$.

散が律速している可能性がある. なお, いずれの元素が成長を律速する拡散種であるにしろ, 得られた活性化エネルギーは γ' 相の成長が溶質原子の拡散律速による Ostwald 成長に従うことを示した先の Fig. 9 の結果とは矛盾がない.

3.5 γ' 相の形態変化

Fig. 11 は 929C 合金における 1073K, 9 ks: A, 36 ks: B 時効材の $[100]_{\gamma}$ からの TEM 組織を示したものである. 時効後の比較的初期の段階では, γ' 相は母相中に均一微細に析出し, 形状は球状である. しかし, B のように長時間時効した時効材では時効時間の経過と共に大きく成長し, 形状は立方体状を呈するようになる.

Fig. 12 は 929C 合金の 1063K, 180 ks 時効材から抽出された γ' 相のカーボン抽出レプリカの TEM 組織である. 200 nm 程度まで大きく成長した γ' 相の中には立方体の角が突き出て星型の形状にまで成長するものが存在した. 929C 合金に析出する γ' 相は Fig. 2 の模式図が示すような形態変化を経て大きく成長していく. Fig. 13 は 929C 合金中に析出する γ' 相の形態変化を評価するために, 比 d/a と粒子径 a の関係を調査した結果である. γ' 相は粒子径が小さい内は球状に析出し, 成長に伴って漸次立方体状を帯び, 粒子径が 150~200 nm まで大きくなると $\langle 111 \rangle_{\gamma}$ の優先的成長が進み急激に形態が変化することを示した. γ' 相粒子径が 150~200 nm 以上で急激に形態が変化するのはこの大きさ以上で母相 γ との整合性が消滅するためかもしれない. なお, 929C 合金中の γ' 相は比較的安定で, 長時間時効で大きなものでは 200 nm 以上の大きさに成長する傾向が

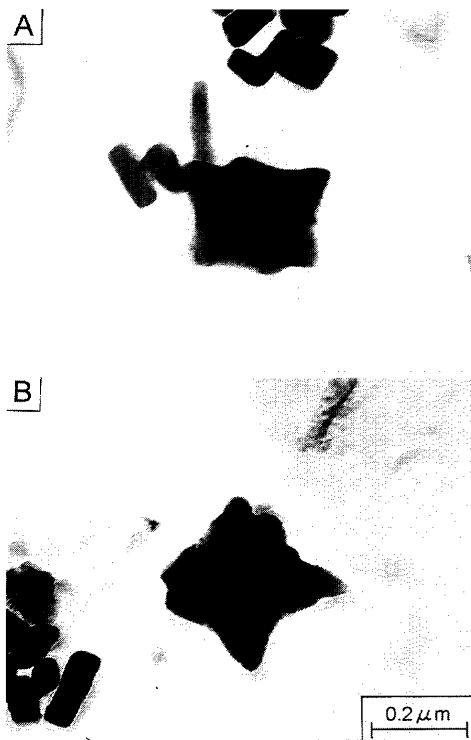


Fig. 12. Transmission electron micrographs of γ' precipitates extracted from alloy 929C aged at 1063K for 180ks.

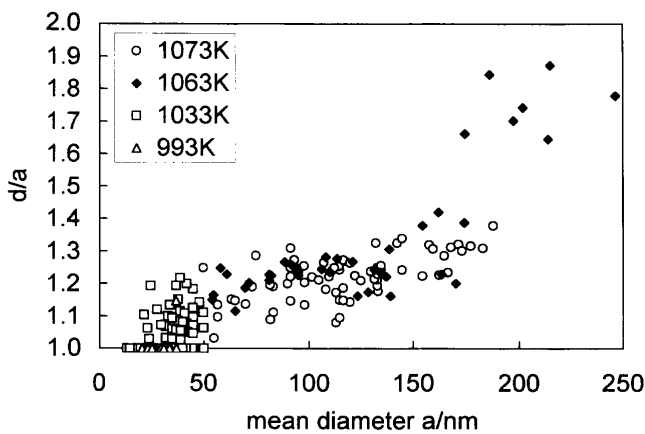


Fig. 13. Relations between mean diameter a and d/a .

あった。粒子径が大きくなることから、 γ' 相内部の組織が明瞭に観察でき、 γ' 相の中には内部に積層欠陥を有するものがしばしば観察された。内部に積層欠陥をもつ γ' 相の相変態に及ぼす効果については、別に詳しく報告したい。

Fig.14は929C合金に析出する γ' 相が安定相の η 相に変態する条件を各時効温度と時効時間について調べた結果である。○は η 相への変態が確認されなかった時効条件、●は確認された時効条件を示している。Fig.14によると、この合金の γ' 相は1073Kで最も η 相に移行しやすいことを示している。929C合金中の γ' 相が η 相に移行する傾向は909あるいは929合金が η 相や ϵ 相に移行する傾向⁵⁾に比べて小さく、929C合金は γ' 相のより安定な合金であると言える。

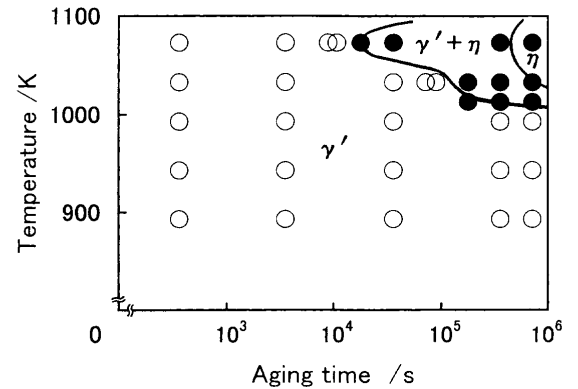


Fig. 14. TTT diagram of η precipitation for alloy 929C.

4. 結論

低熱膨張性41Fe-29Ni-22Co-4Nb-2Cr-1Ti-0.5Al-0.5Si超合金(929C合金)の時効に伴って析出する γ' 相の成長挙動について明らかにするため、マイクロピッカース硬さ試験と透過型電子顕微鏡による組織観察を行い、以下の結論を得た。

(1) 929C合金は同じ系統の909合金や929合金と比較して、時効に伴う硬化速度は遅いが最高硬さは大きく、過時効になり難い傾向をもつ。

(2) 929C合金の析出強化相は γ' 相であり、粒子径が11~13nmで最も硬化する。 γ' 相は比較的安定であるが時効時間の経過とともに漸次安定相の η 相に移行する。しかし、909合金や929合金とは異なり ϵ 相に移行することはない。

(3) γ' 相の成長は体積拡散に基づいたOstwald成長機構に従う。成長の見かけの活性化エネルギーは259kJ/molである。

(4) γ' 相は析出初期には球状であるが、成長とともに立方体状を帯び、粒子径が150~200nm程度まで大きく成長すると、 $\langle 111 \rangle_{\gamma'}$ の優先的成長が進み星型にまで形態が変化する。

本研究を実施するにあたり、929C合金を研究用試料として提供して戴いた日立金属(株)冶金研究所大野丈博博士に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) D.F.Smith, J.S.Smith and S.Floreen: Superalloys 1984, The Metall. Soc. AIME, Warrendale, (1984), 591.
- 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) K.Kusabiraki, E.Amada and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1363; *ISIJ Int.*, **36** (1996), 208.
- 5) K.Kusabiraki, H.Toda, H.Komatsu and S.Saji: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 664.
- 6) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1974), 24.
- 7) 第3版鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 350.