

- 11) A. M. PORTEVIN, R. CASTRO: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 135 (1937) No. 1, p. 223~254  
 12) R. O. STEINER: Metal Progress, 72 (1957) No. 1, p. 108~110  
 13) W. KOCH, A. SCHRADER, A. KRISCH, H. ROHDE: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1251~1262

## γ'析出型耐熱合金の時効処理による析出過程について\*

( $\gamma'$ 析出型耐熱合金の系統的研究—II)

加藤正一\*\*

### On the Precipitation Process during Aging of Gamma-Prime Precipitated Heat-Resisting Alloys.

(Systematic studies on gamma-prime precipitated heat-resisting alloys—II)

Shoichi KATOH

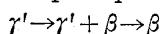
#### Synopsis:

In the previous reports, the author introduced the age-hardenable characteristics and high temperature load-carrying ability of the various gamma-prime precipitated alloys varied from Ni-base alloys to Fe-base alloys.

In this investigation, the author studied the precipitation process during aging of these alloys by X-ray diffraction tests and electron metallography.

By the X-ray diffraction tests on the electrolytic extracts from the various specimens after up to 1,000 h aging, MC,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $\gamma'$ ,  $\sigma$  and  $\beta$  phases were identified. High-Ni alloys precipitated  $M_7C_3$  besides MC,  $M_{23}C_6$  and  $\gamma'$  phase. On the other hand, high-Fe alloys precipitated the massive  $\beta$  phases. The matrix,  $\gamma'$  lattice parameters and  $\gamma'$ -matrix lattice mismatch of the alloys comprising no  $\beta$  phase were hardly changed in the precipitation process during 1,000h aging. The  $\gamma'$ -matrix lattice mismatches were increased with the Co contents, and were decreased with the Fe contents.  $\gamma'$  particle sizes were increased with aging time, but the growth of  $\gamma'$  particles were retarded as the Co and Fe contents of matrix composition were enhanced. The amount of  $\gamma'$  particles were increased with the aging time and the Co contents, but were decreased as the Fe content of matrix composition was raised.

It was presumed that these precipitated  $\beta$  phases changed as follows by aging:



### I. 緒言

第1報<sup>1)</sup>においては、 $\gamma'$ 析出型耐熱合金の高温特性におよぼす基質組成の影響と題して、Ni基合金からFe基オーステナイト系合金にいたるまで、Fe, Coを単独および複合添加し基質組成を変化させた各種合金にTi, Alをそれぞれ2%一定量添加した場合の析出硬化特性と高温強度特性の関係および1,000h時効処理材の析出挙動についての2, 3の観測結果について報告した。

その際Fe基合金にCoを10, 20%と加えると、高温強度に害をおよぼす $\beta$ 相なる新たな析出相を認め、またその他基質と析出相との間に高温強度に関すると思われる与味ある事柄を認めたので、今回は、なをこれら諸

現象の詳細を追究するために、時効処理による析出過程について調査した。

### II. 試料と実験方法

試料は前報<sup>1)</sup>で報告したものと同一のもので、その化学組成はTable 1に示す。

これら各試料は、いづれも15mmφ×60mmおよび15mmφ×10mmの試片を用いて、1180°C, 2h水冷の固溶化処理後732および815°Cの2種の時効処理温度にて4, 32, 128, 512および1,024h時効処理を行

\* 昭和36年10月本会講演大会にて発表

\*\* 日本冶金工業株式会社川崎製造所研究課

Table 1. Chemical composition (%) of alloys studied.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Fe	Ti	Al	N	$O \times 10^{-4}$
COFO	0.052	0.49	0.85	0.007	0.010	16.70	77.05	—	0.86	1.83	1.95	0.016	30
COF2	0.075	0.53	1.02	0.011	0.010	16.50	60.00	—	19.33	1.94	1.83	0.024	29
COF4	0.063	1.16	0.92	0.004	0.012	16.21	35.41	—	42.10	1.90	1.95	0.028	19
COF5	0.059	0.68	1.18	0.011	0.007	16.20	25.11	—	51.80	2.36	2.12	0.020	30
C1FO	0.057	0.52	1.12	0.007	0.010	16.43	67.80	10.12	0.70	1.84	1.68	0.018	26
C1F1	0.064	0.59	1.26	0.007	0.007	15.25	59.41	9.75	9.90	2.05	2.16	0.014	28
C1F3	0.052	0.79	1.32	0.012	0.010	16.27	40.85	9.88	26.60	2.35	2.20	0.013	41
C1F5	0.065	0.76	1.19	0.011	0.007	16.52	21.03	9.90	46.00	1.98	1.90	0.015	23
C2FO	0.057	0.49	1.43	0.009	0.010	16.17	56.80	19.65	1.90	2.13	1.94	0.024	41
C2F2	0.060	0.66	1.24	0.012	0.010	16.42	37.75	18.50	21.00	1.95	2.05	0.012	20
C2F4	0.061	0.78	1.25	0.012	0.007	16.36	20.80	19.44	37.10	1.95	2.20	0.015	17

なった。

これら試料のうち  $15\text{mm} \times 60\text{mm}$  の試片では、いづれも a)  $10\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液、電流密度  $0.5\sim 1.0\text{mA/cm}^2$ 、電解時間約  $72\text{h}$ 、b)  $5\%$   $\text{HCl}+1\%$  ピクリン酸アルコール溶液、電流密度約  $24\text{h}$  の2種の抽出条件にて得られた残渣を用いてX線回折により析出相の同定を行ない、また  $10\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液の抽出残渣を用いて  $\gamma'$  相および  $\beta$  相の格子常数の測定と  $\gamma'$  相の析出量および時効にともなう  $\gamma'$  相と  $\beta$  相の量比などについても検討を加えた。また  $15\text{mm} \times 10\text{mm}$  の試片では、X線回折により基質格子常数を測定し、電子顕微鏡により時効過程による組織変化および  $\gamma'$  粒子の生長性などを観察した。なを基質中に微細に分布している  $\gamma'$  相と基質との格子常数の差による mismatch percent についても検討を加えた。

### III. 実験結果

#### 1. 析出相の同定

$732$  および  $815^\circ\text{C}$ ,  $1,000\text{h}$  までの時効過程における析出相の同定結果によると、出現する析出相に多少の時間的ズレは認められるが、ほとんど同様の結果を示すので、 $815^\circ\text{C}$  時効処理の同定結果のみTable 2に示す。

すなわち Fe を含まぬ COFO, C1FO および C2FO は、いづれも時効初期から  $\text{MC}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  および  $\gamma'$  相の各相を析出している。しかし Fe を含む試料は各系列とも、長時間時効後においても  $\text{M}_7\text{C}_3$  は認められない。また Fe を多量に含む COF5, C1F5 および C2F4 では時効とともに  $\beta$  相および  $\sigma$  相が認められる。COF5 では時効の初期には  $\gamma'$  相のみ、また C1F5 および C2F4 では  $\gamma'+\beta$  共存組織を示すが、長時間時効後には前者は  $\gamma'+\beta$  共存組織、また後者は  $\beta$  相のみとなる。

以上のごとく各系列によって、多少の差異は認められ

るが、析出相としては  $\text{MC}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\gamma'$ ,  $\beta$  および  $\sigma$  相などの多くの析出相が認められた。しかし本系合金の高温強度特性に直接影響をおよぼす主体析出相は、 $\gamma'$  相および  $\beta$  相であらうと推察される。

この  $\beta$  相は前報において述べたごとく、結晶系は body-centered cubic,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{B}2$  型、格子常数は約  $2.92\text{\AA}$  で、NiAl の Ni に Fe または  $\text{Fe}+\text{Co}$ , Al に Ti が固溶したものと推定される。

#### 2. 基質格子常数の変化

Fig. 1 は  $\text{FeK}\alpha$  を用い X 線回折によって (111), (200), (220), (311) および (222) の各回折線を精密測定し、それら値の算術平均値をもって、固溶処理状態における格子常数とした。すなわち各系列とも Fe 含有量の増加とともに、その値は増大するが、Co 含有量が増加してもあまり変化は認められない。これは基質に固溶する Fe および Co の原子半径<sup>2)</sup>の差異による結果と考えられる。

時効に伴なう基質格子常数の変化は、 $\gamma'$  相の析出が認められている試料は、いづれも  $1,000\text{h}$  後まで殆んど変

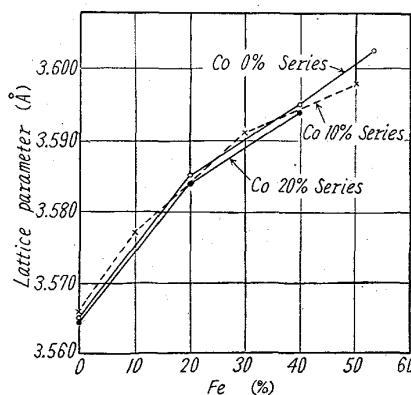


Fig. 1. Relation between Fe contents (%) and the matrix lattice parameter under solution-treatment condition.

Table 2. The change of phases identified in specimens after

	4 h	32 h	128 h
C 0 F 0	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), γ'	M(N <sub>c</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'
C 0 F 2	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'
C 0 F 4	M(C <sub>N</sub> ), γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'
C 0 F 5	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), γ', β	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), γ', β
C 1 F 0	MN, M(N <sub>c</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'
C 1 F 1	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'
C 1 F 3	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'
C 1 F 5	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), γ', β	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), γ', β	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), β, σ
C 2 F 0	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'
C 2 F 2	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , γ'
C 2 F 4	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), γ', β	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), β	M(N <sub>c</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), β

Note: M(N<sub>c</sub>)=N-rich M(CN), M(C<sub>N</sub>)=C-rich M(CN)

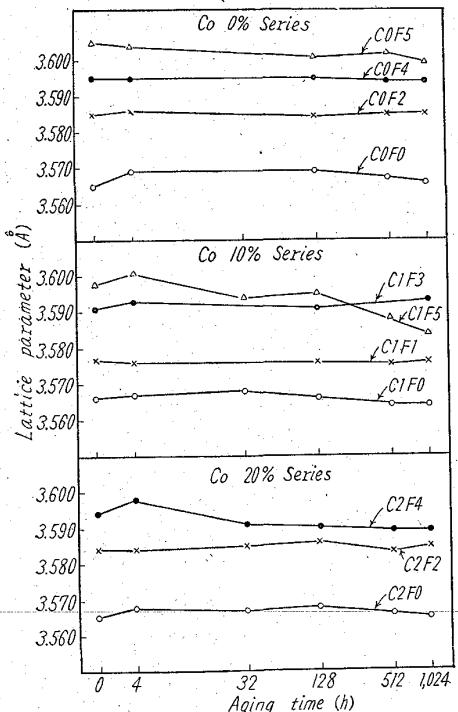


Fig. 2. The change of matrix lattice parameters after aging treatment at 815°C.

化を示さない。しかしβ相が認められる試料は、β相の析出と対応して格子常数の低下を示している。Fig. 2に815°C 時効過程中のそれら基質格子常数の変化を示した。732°C の場合もほとんど同様の傾向を示すので省略した。

### 3. γ'相およびβ相の格子常数の変化

γ'相およびβ相の格子常数の測定には、CuK<sub>α</sub>を用い、(111), (200), (220), (311), (222), (331), (400)および(420), β相は(100), (110), (220), (211), (220), (310)および(222)の各回折線を精密測定し、得られた値を算術平均した。815°C 時効処理の場合の結果のみFig. 3に示す。732°C 時効処理の場合もほとんど同様の

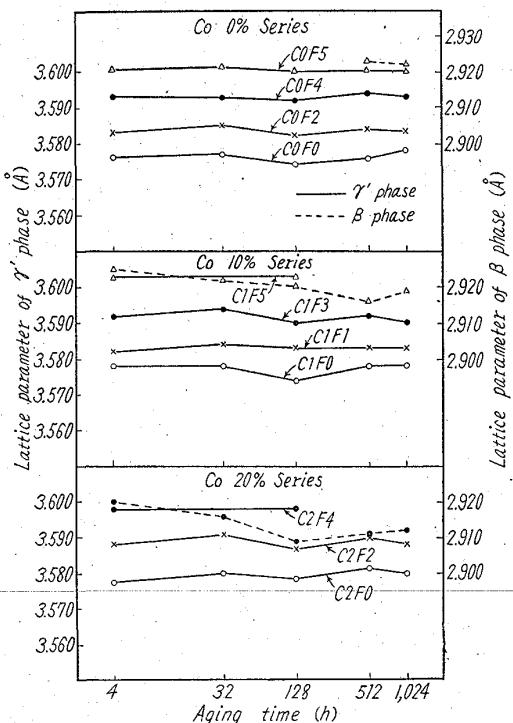


Fig. 3. The change of γ'-phase lattice-parameter and β-phase lattice-parameter after aging treatment at 815°C.

結果を示すので省略した。

γ'相の格子常数は各系列ともFe含有量が多くなるにしたがつて、その値は著しく増加するが、Co含有量の増加による影響はFeほどでなく、その値をわずかに増加する。各系列とも認められたγ'相の格子常数は、時効時間の経過にともなつても、ほとんどその値を変化しない。一方β相の格子常数は、時効時間の経過とともに、やや低下の傾向が認められた。

### 4. 基質とγ'相の格子常数の差

基質中に微細に分布しているγ'相と基質との格子常

aging treatment at 815°C.

512 h	1,024 h
M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), $\gamma'$ , $\beta$ , $\sigma$	M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ , $\sigma$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), $\gamma'$ , $\beta$ , $\sigma$
M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), $\beta$ , $\sigma$	M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), $\gamma'$ , $\sigma$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), $\sigma$ , $\beta$
M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), $\beta$ , $\sigma$	M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , $\gamma'$ M(N <sub>C</sub> ), M(C <sub>N</sub> ), $\gamma'$ , $\sigma$ M(C <sub>N</sub> ), $\beta$ , $\sigma$

数の差による mismatch percent<sup>3,4)</sup> は、高温強度に影響をおよぼす因子の中の一つと考えられるので、これらの点についても検討を加えた。Table 3 は 732 および 815°C における 1,000 h までの時効過程における基

質と  $\gamma'$  相の格子常数の差、すなわち mismatch percent を測定した結果を示す。

各系列とも、いづれの温度においてもほとんど同様の傾向を示す。すなわち Fe 含有量の増加にしたがつて基質と  $\gamma'$  相間の mismatch percent は減少している。しかし Co を単独に 20% まで添加した系列では、CoFO C1FO および C2FO ともに 0.2~0.4% 程度の値を示し、Co 含有量の増加とともにわずかに増加している。しかしこれらの mismatch percent は時効時間の経過に対しても、ほとんど変化を示さない。

前報の時効硬化特性および高温強度特性と対比して見ると、本系合金は mismatch percent と高温クリープ・ラプチュア強度とが、よい対応を示し、mismatch percent の大なる値を示すものほど高温強度が優る結果が得られている。なを基質と  $\beta$  相との

Table 3. Relationship between matrix compositions and  $\gamma'$ -matrix lattice mismatch during aging at 732 and 815°C.

Aging time Aging temp. °C	Aging time				
	4 h	32 h	128 h	512 h	1,024 h
C 0 F 0	732	—	+0.14	+0.28	+0.28
C 0 F 2		—	-0.14	-0.08	0
C 0 F 4		—	-0.06	-0.03	+0.03
C 0 F 5		0	0	-0.06	-0.03
C 1 F 0		—	+0.33	+0.40	+0.31
C 1 F 1		—	+0.22	+0.25	+0.22
C 1 F 3		—	+0.06	+0.06	-0.06
C 1 F 5		+0.11	+0.06	-0.03	(-18.7)
C 2 F 0		—	+0.34	+0.36	+0.36
C 2 F 2		—	+0.11	+0.08	-0.06
C 2 F 4		0	—	(-18.7)	(-18.9)
C 0 F 0		+0.20	—	+0.14	+0.25
C 0 F 2		-0.08	—	-0.06	-0.06
C 0 F 4		-0.06	—	-0.08	0
C 0 F 5		-0.08	—	-0.03	+0.03
C 1 F 0		+0.31	+0.28	+0.22	+0.39
C 1 F 1		+0.17	—	+0.20	+0.22
C 1 F 3		-0.03	—	-0.03	-0.08
C 1 F 5		-0.06	(-18.7)	-0.06	(-18.5)
C 2 F 0		+0.25	+0.35	+0.28	+0.45
C 2 F 2		+0.11	+0.16	-0.03	+0.19
C 2 F 4		0	(-19.1)	(-18.9)	(-18.6)

Note: ( ) Values are mismatch percents of  $\beta$  phase.

$$\text{Mismatch percent} = \frac{D' - D}{D} \times 100\%, \quad D : \text{Lattice parameters of matrix} \\ D' : \text{Lattice parameters of } \gamma' \text{ and } \beta \text{ phases}$$

mismatch percent も( )内に併記した。

### 5. $\gamma'$ 相粒子の生長性

Fig. 4 には  $815^{\circ}\text{C}$ , 1,000 hまでの時効処理過程において認められた各系列試料の  $\gamma'$  相粒子の大きさを測定した結果である。認められた  $\gamma'$  相は、いずれも丸い形状を示すので電子顕微鏡写真上任意の箇所に縦横5本の線を引き、その線と交叉する  $\gamma'$  相の粒、約100個の直径を測定し、その算術平均値をもって示した。

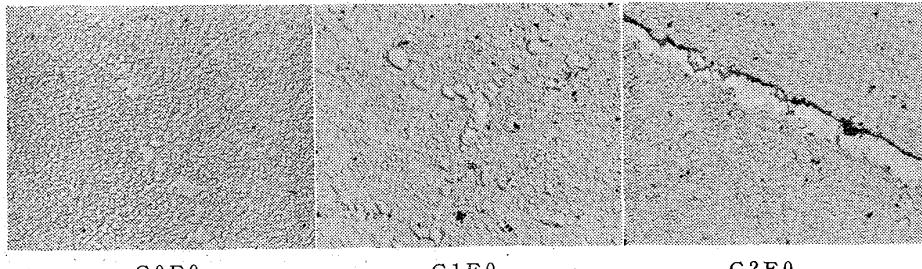
いずれの  $\gamma'$  相も時効時間の経過とともに、その粒子は生長する。各系列とも Fe 含有量の増加とともに  $\gamma'$  相粒子の生長性は遅れる。また Fe を含まぬ CoFO, C1FO および C2FO についても同様 Co 含有量の増加とともに  $\gamma'$  相の生長性もやや遅れるように見受けられる。

### 6. 電子顕微鏡組織

Photo. 1 (a)(b) および 2 (a)(b)(c) は、本系合金の  $815^{\circ}\text{C}$ , 1,000 hまでの時効過程における組織変化の一例を示す。これらの電子顕微鏡組織は、いずれも腐食液は  $20\% \text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液を用い、Cr の shadowing ( $30\sim40^{\circ}$ ) により得られたアセチル・セルローズ・カーボン2段レプリカによつて影響した写真で倍率約2,500倍である。

Photo. 1 (a) は Fe 0% 系列、また Photo. 1 (b) は Co 0% 系列の  $815^{\circ}\text{C}$ , 1,000 h 時効試料の組織を示す。これら組織より明らかにごとく、CoFO に Co および Fe 含有量いづれが増加しても、析出する  $\gamma'$  相粒子は微細になる傾向が認められる。なを Photo. 1 (b) の C0F5 は、大きな塊状の  $\beta$  相の新たな析出相が認められる。

a) Fe 0% series



b) Co 0% series

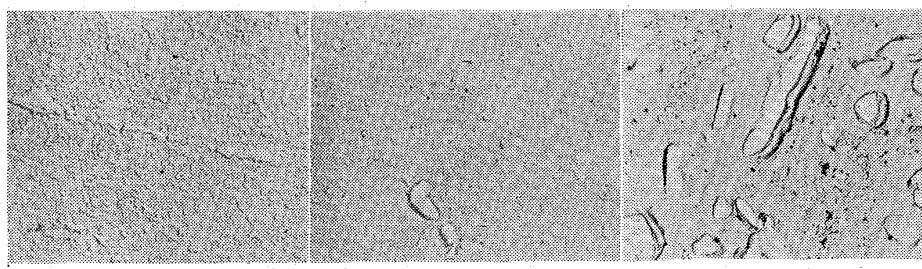


Photo. 1. Microstructure after 1,000 h aging treatment at  $815^{\circ}\text{C}$ .

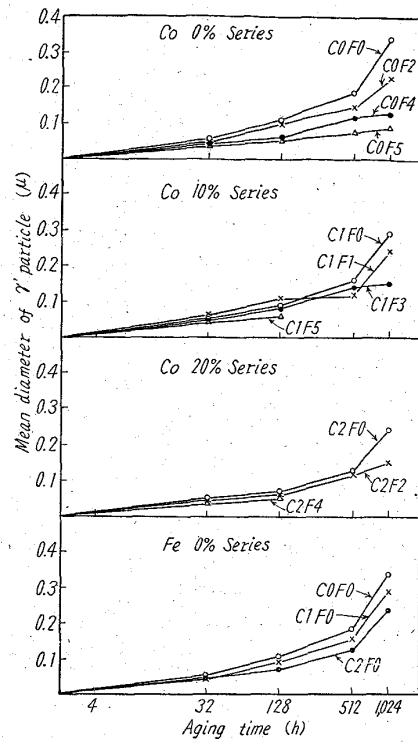


Fig. 4. The change of  $\gamma'$  particle sizes after aging treatment at  $815^{\circ}\text{C}$ .

られ、 $\gamma'+\beta$  相の共存組織を示している。

Photo. 2(a) は CoFO の  $815^{\circ}\text{C}$ , 512 hまでの時効過程中の組織を一例として示した。 $\gamma'$  相は時効時間とともに、その粒度を増し、前述の Fig. 4 の結果とよく一致している。Photo. 2(b), (c) は、Fe および Co を多量に含む C0F5 および C2F4 が時効時間とともに  $\gamma' \rightarrow \gamma'+\beta \rightarrow \beta$  なる組織変化を示す過程の一例である。すなわち Photo. 2(b) は

C0F5 の  $815^{\circ}\text{C}$ , 512 hまでの組織を示すが、時効初期の 4 h までは  $\gamma'$  相のみの組織を示すが、32 h 以後は  $\gamma'+\beta$  共存組織を示す。しかも  $\beta$  相が析出し初めると  $\beta$  相の周囲には  $\gamma'$  相の析出が認められぬ deplated zone を生ずる。これは周囲の  $\gamma'$  相を食つて安定相である  $\beta$  相が生長するのではないだろうかと考えられる。また Photo. 2(c) は C2F4 の 1 例を示すが、C2F4 のごとく Co 20% 含む試料は、C0F5 より  $\beta$  相の析出する傾向は著しく、時効初期の 4 h すでに  $\gamma'+\beta$  共存組織を示す。

存組織を示し、32 h 以後は  $\beta$  相のみとなる。また  $\gamma'$  相とは異なつて  $\beta$  相は時効時間とともにいちじるしく生長し大きな塊状となる析出相であることが知れる。

#### 7. $\gamma'$ 相の析出量および $\gamma'$ 相と $\beta$ 相の量比

10%  $H_3PO_4$  水溶液による電解抽出の場合、前述のごとき抽出条件<sup>5)</sup>によると、 $\gamma'$  および  $\beta$  相のみ抽出することが出来、他の炭化物などの析出相は溶解し残渣中に混入しないため、抽出率によつて  $\gamma'$  相の析出量を、また X 線回折相対強度比と対比すると、 $\gamma'$  相と  $\beta$  相の量比を概略知ることが出来る。Fig. 5 は本系合金の各系列の 815°C, 1,000 h までの時効過程中の試料を 10%  $H_3PO_4$  水溶液中で電解抽出を行ない、得られた残渣の抽出率を示したものである。

いづれの試料も時効時間とともに抽出率は増加の傾向を示す。また各系列とも Fe 含有量の増加とともに抽出率はいちじるしく低下している。しかし Fe 0% 系列について見ると、Co 単独 20% までの増加では抽出率はやや増加の傾向を示しているように見受けられる。

以上の結果と Photo. 1(a)(b) および Fig. 5 とを対比して考え合せると Ni 基合金に Co を約 20% まで添加することは、 $\gamma'$  相粒子の生長性を遅らせ長時間後まで  $\gamma'$  相粒子を微細に保ち、かつその析出量は増加する。Fig. 6 は W. BETTERIDGE<sup>6)</sup> により与えられたもので  $\gamma$  相えの  $\gamma'$  相の溶解度曲線を  $Ti/Al=2/1$  一定にして Co 添加した場合の影響として示しているが、Co 添加により  $\gamma$  相えの  $\gamma'$  相の溶解度が 1,080°C 以下で減少していることと上記現象とが良い対応を示している。

しかし Fe を約 50% まで添加しても、 $\gamma'$  相粒子の生長性を遅らせ 1,000 h 時効後まで、その粒子を微細に

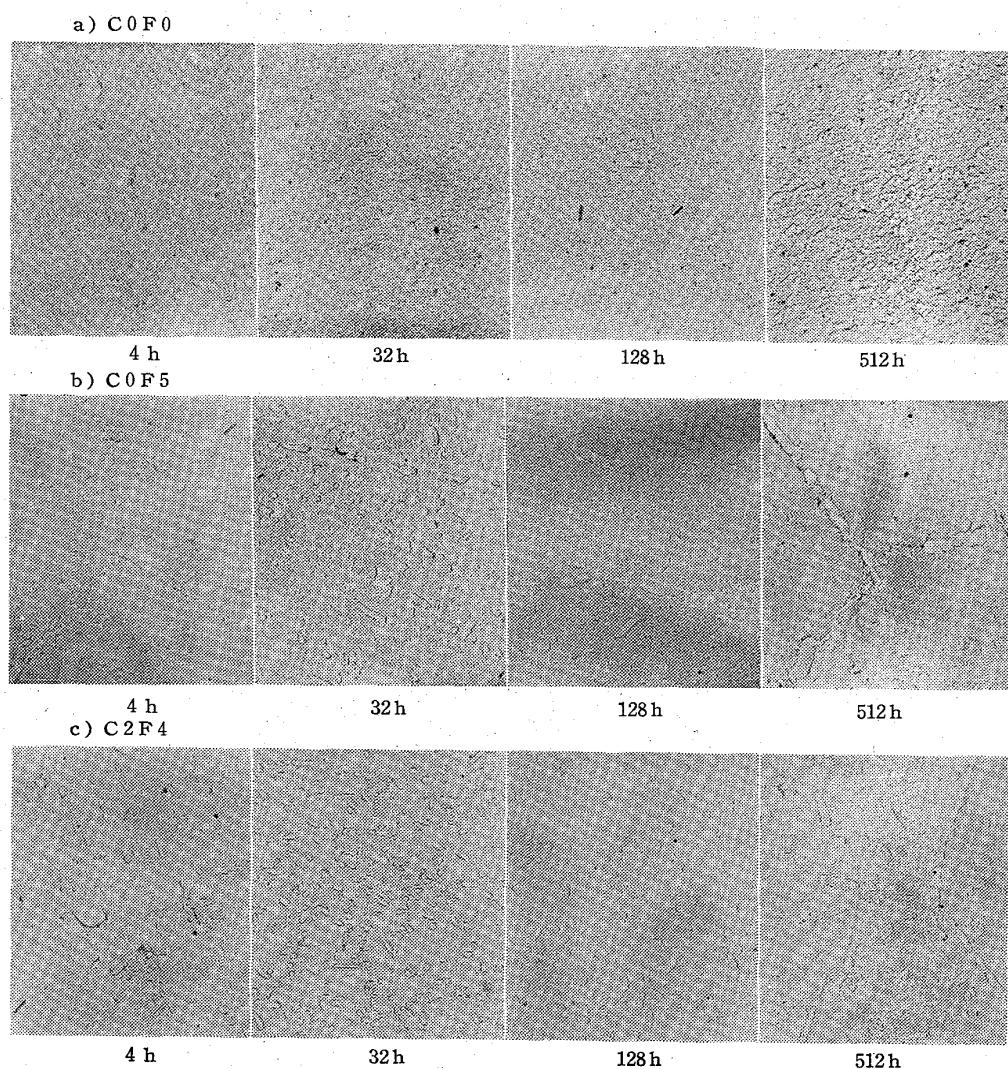


Photo. 2. Microstructures during aging at 815°C.

保つ点では Co と同様であるが、その析出量を逆に著しく低下させる点が異つてゐる。勿論 Fe を多量に添加して Ni 基合金から Fe 基合金えと基質組成と変化した異系合金で直接の比較は出来ないが、何か Co と Fe 原子とで  $\gamma'$  相析出に異なる影響を与えるようである。

次に Photo. 2(b)(c) より明らかなるごとく、Fe, Co を多量に含む試料に新たな  $\beta$  相を認めたが、時効経過とともに  $\gamma' \rightarrow \gamma' + \beta \rightarrow \beta$  なる変化が与えられるので、これらの点を  $\gamma'$  相および  $\beta$  相の時効にともなう析出量比の変化から検討を加えよう。Fig. 7 および 8 は 732 および 815°C 時効処理の場合の 10%  $H_3PO_4$  水溶液による電解抽出残渣と  $\gamma'$  相と  $\beta$  相の回折線相対強度を示したものである。回折線相対強度比は  $\gamma'$  相は 50·8°,  $\beta$  相は 80·7° における回折強度の和の百分率をもつて示した。

すなわち 732°C 時効の場合は、Co を含まぬ C0F5 は 1,000 h 後においても  $\beta$  相の出現を見ないが、C1F5 および C2F4 は約 100 h 前後から  $\beta$  相が析出し  $\gamma' + \beta$

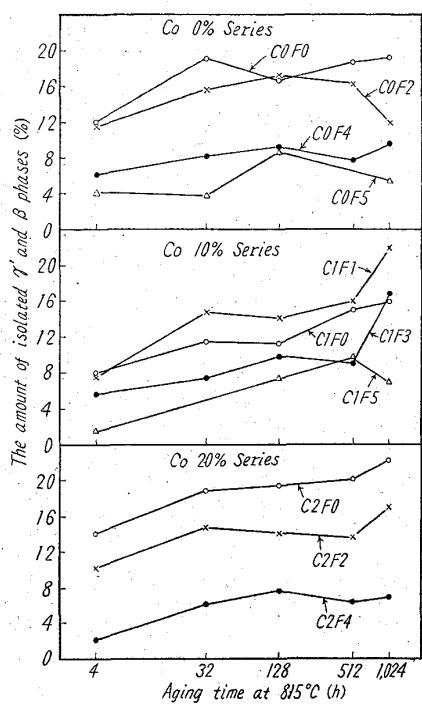


Fig. 5. Relationship between the amount of isolated  $\gamma'$  and aging time by 10%  $H_3PO_4$  electrolytic extraction.

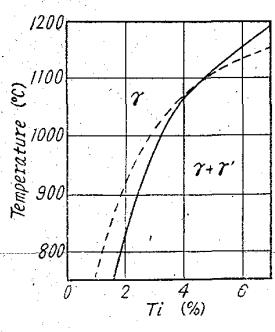


Fig. 6. Solubility curves of  $\gamma'$  phase in Ni-Cr and Ni-Cr-Co alloys.

ると  $\beta$  相の析出を見る。これら Fe 基合金に Co を加えると  $\beta$  相の析出は助長される。また時効経過とともに  $\beta$  相なる組織変化と  $\gamma'$  相および  $\beta$  相析出量比の関係から考え合せると、これら組成の合金においては、時効時間とともに  $\gamma' \rightarrow \gamma' + \beta \rightarrow \beta$  なる相変化を生じ、 $\beta$  相なる安定相えと変化するものと考えられる。

#### IV. 結 言

(1) 本系合金の 732 および 815°C 時効処理によつて認められる析出相は  $M(N_C)$ ,  $M(C_N)$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $\gamma'$ ,  $\sigma$  および  $\beta$  相などであるが、 $M_7C_3$  は Ni 基合金に

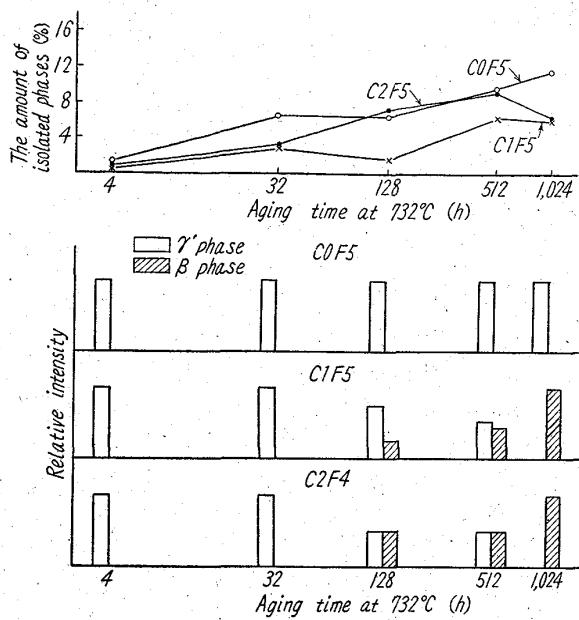


Fig. 7. Precipitation process of  $\gamma'$ - and  $\beta$ -phases.

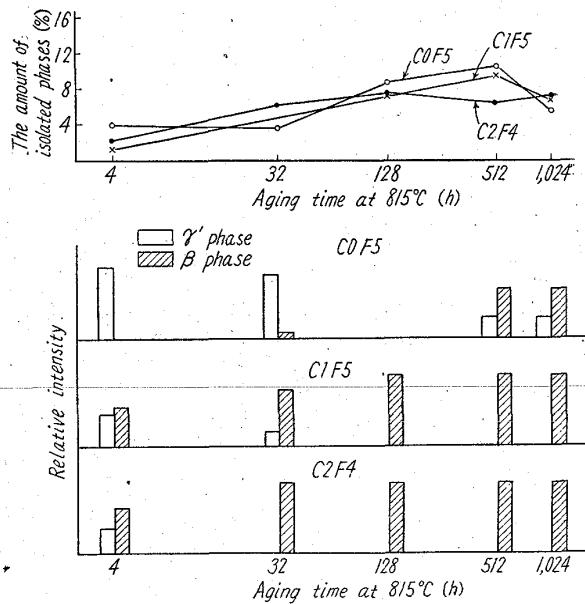


Fig. 8. Precipitation process of  $\gamma'$ - and  $\beta$ -phases.

また  $\beta$  相は Fe および Co を多量に含む鐵基合金に認められた。

(2) 基質および  $\gamma'$  相の格子常数は基質組成の Fe 含有量增加とともに増すが、Co 含有量の増加による影響は少ない。また時効経過とともに基質および  $\gamma'$  相の格子常数は、いつれもほとんど変化を示さない。ただ  $\beta$  相の析出に対応して基質格子常数の低下が認められた。

(3) 基質と  $\gamma'$  相の格子常数の差による mismatch percent は Co 含有量の増加とともに増すが、Fe 含有

量の増加とともに、逆に減少する傾向を示す。

(4) 本系合金に析出によつて認められた  $\gamma'$  相の粒子は、時効経過とともにいつれも増大するが、基質組成中の Fe, Co 含有量が増加するにつれて  $\gamma'$  相粒子の生長性は遅延する。しかし  $\gamma'$  相の析出量は Co 含有量の増加とともに増大するが、Fe 含有量の増加とともに減少する。このことは Co と Fe 原子とで  $\gamma'$  相析出に対する異つた作用を与えてゐるよう考えられる。

(5) Fe および Co を多量に含む鉄基合金には時効にともなつて  $\beta$  相を析出するが、先づ  $\gamma'$  相が析出し、 $\beta$  相の析出にともない  $\gamma'+\beta$  共存組織となり、 $\gamma' \rightarrow \gamma' + \beta \rightarrow \beta$  なる経過をたどり最後に  $\beta$  相のみとなる。これは周囲の  $\gamma'$  相を食つて安定相なる  $\beta$  相を析出するためと考えられる。

(昭和36年12月寄稿)

### 文 献

- 1) 加藤: 鉄と鋼, 47 (1961) 12, p. 1697
- 2) W. B. PERSON: "A Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys" (1958), Pergamon Press, London.
- 3) W. C. HAGEL and H. J. BEATTIE: "Precipitation Processes in Steels, Special Report No. 64 (1959), p. 98
- 4) B. CHALMERS: Progress in Metal Physics, 4 (1953)
- 5) CHRISTA ILSCHNER-GENSCH: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 97
- 6) W. BETTERIDGE and E. ARNOLD: "The Nimonic Alloys" (1959) Edward Arnold, London.