

69Ni-15Cr-8Fe-6Nb基合金におけるセル状 δ 相の成長

草開 清志*・早川 到*²・大岡 耕之*

The Growth of Cellular δ Phase in 69Ni-15Cr-8Fe-6Nb Base Alloy

Kiyoshi KUSABIRAKI, Itaru HAYAKAWA and Takayuki OOKA

Synopsis : The growth behavior of cellular δ phase in Ni-base alloy, modified Inconel X-750 type alloy (X-750M), was investigated mainly by optical and transmission electron microscopy.

The values of n in Johnson-Mehl's equation for the growth of the cellular δ phase in X-750M aged in various conditions after a solution heat treatment were estimated to be 1.69-1.84.

The values of n in the case of pre-aged X-750M at 943K for 253ks after a solution heat treatment followed by aging in various conditions, were estimated to be 1.44-1.67. The obtained value of n suggested that the growth of the cellular δ phase in X-750M after the pre-aging treatment obeyed a volume diffusion rate control with zero nucleation rate. Transformation curves of $\gamma + \gamma''$ phases to the cellular $\delta + \gamma$ phases in the specimens aged after the pre-aging treatment were consistent with a theoretical one. The apparent activation energy for the growth of the cellular δ phase in X-750M aged after the pre-aging treatment was estimated to be 232kJ/mol, which is nearly equal to those for diffusion of solute atoms in the alloy.

Key words : nickel-base alloy ; superalloy ; Ni_3Nb ; δ phase ; transformation ; cellular precipitation ; discontinuous precipitation.

1. 緒言

インコネルX-750 (JIS NCF 3 に相当) は析出強化型耐熱合金である。析出強化相は準安定な γ' 相 [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$] である。 γ' 相は母相 γ と整合して球状ないしは立方体状に析出する特徴がある。Ni基耐熱合金の中には成分によっては析出強化相が γ'' 相 [Ni_3Nb] であるNi基合金もいくつか知られている。 γ'' 相は母相 γ と整合して、板状に析出する特徴がある^{1)~6)}。著者らはインコネルX-750中のAl, Tiの大部分をNbで置換した合金 (以後X-750Mと呼ぶ) を試作し、合金中に γ' 相の代わりに γ'' 相を析出させることを試みた。そして、インコネル X-750およびX-750Mの時効硬化過程と析出した γ' 相ないしは γ'' 相の生成、成長の関係を詳しく調査した⁷⁾。

X-750Mの析出強化相は γ'' 相 (体心正方晶) であったが、析出した γ'' 相は時効時間の経過と共にしだいに安定相である δ 相 [Ni_3Nb] (斜方晶) に移行する傾向があった。析出する δ 相は1100K以下の低温時効では主にセル状に、1100K以上の高温時効では主にウィッドマンステッテン状に成長する特徴を示した。これまでに各 δ 相の形態的特徴、 γ 相との結晶学的方位関係ならびに平衡変態温度を明らかにし、報告した⁸⁾。

X-750M中の δ 相の形成速度は合金の時効特性と密接に関連することから、本研究ではX-750Mの時効硬化過程と結晶

粒界からセル状に析出する δ 相の成長過程を光顕ならびに電顕組織観察に基づいて速度論的に解析することにした。

2. 実験方法

供試材はインコネルX-750に相当するNi基耐熱合金のAlおよびTiの大部分をNbで置換した組成の合金 (X-750M) である。化学組成をTable 1に示す。供試材は真空溶製後1373Kで2回の熱間圧延および1298Kで600s加熱後水冷し、さらに圧下率83%の冷間圧延により板厚0.5mmの冷延板とした。これを、(1) 1373Kで1.8ks真空加熱後水冷の固溶化熱処理を施した後、893-1123Kに加熱し(…), 最大720ks時効して硬さの測定と組織観察用の試料とした。(2) 固溶化熱処理後直ちに993-1123Kの所定の時効温度に急冷し(---), 最大

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

Ni	Cr	Fe	Nb	Ti	Al	Mo	Si
68.62	15.00	7.95	6.02	0.004	0.024	0.02	0.11
Mn	C	B	P	S	N	O	
0.11	0.036	0.0001	0.005	<0.001	0.0010	0.0051	

平成4年11月9日受付 平成5年7月2日受理 (Received on Nov. 9, 1992; Accepted on July 2, 1993)

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

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

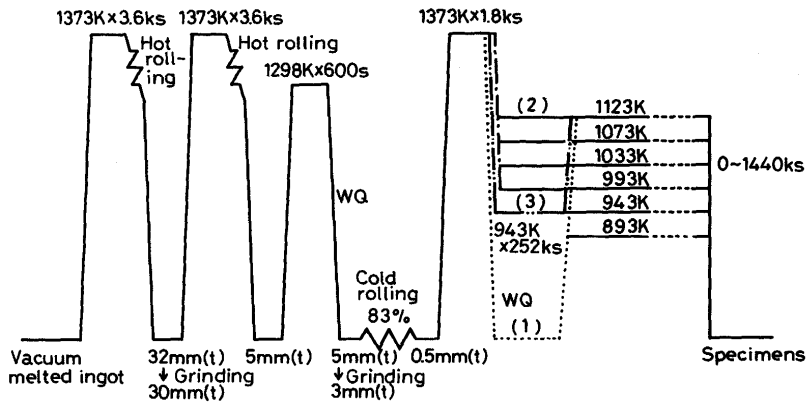


Fig. 1. Experimental procedure.

1440ks時効させ、セル状 δ 相の成長速度を解析するための試料とした。さらに、(3)固溶化熱処理後直ちに943Kに急冷し、252ks保持して予備時効することで δ 相を約19%析出させ、その後943-1123Kの所定の温度に急熱して(---)最大1440ks時効処理し、セル状 δ 相の成長速度を解析するための試料とした。試料の熱履歴をまとめてFig. 1に図示する。

固溶化熱処理、水冷後、時効した試料の光顕および電顕組織観察ならびにX線回折、EPMAによる析出物の同定等の主な結果については前報^{7,8)}のとおりである。なお、 δ 相の変態率はセル状 δ 相の析出した時効材の光顕写真を5-6視野ずつ撮影し、写真上の δ 相の析出部分を切り抜き、質量を測定する方法で算出した。

3. 実験結果と考察

3・1 時効硬化

固溶化熱処理、水冷後、893-1123Kに加熱して時効したX-750Mの室温のマイクロビッカース硬さと時効時間の関係をFig. 2に示す。893Kで時効すると時効硬化は徐々に進行し、約1Msではば最高硬さに近づいた。943Kで時効すると約180ksで最高硬さHV460に達した。その後、時間の経過に伴って過時効となり軟化した。993Kで時効すると、硬化は速やかに進行するが約15ksで最高硬さに達した後、急速に軟化した。軟化の原因としては、析出した準安定な γ'' 相の粗

大化と安定相としての δ 相の生成が考えられる。1033K以上で時効すると、時効温度が高いほど硬化し難いことを示した。

3・2 電顕組織

Fig. 3は一例として、943K、360ks時効材の電顕組織を示したものである。写真右下の領域を除き、母相 γ 中には微細な析出物が多数析出している。この析出相が γ'' 相である⁷⁾。右下部には板状の析出相と γ 相のコロニーが認められる。制限視野電子回折によると、板状の黒灰色の相は δ 相であり、板状 δ 相に挟まれた無地の相は再結晶 γ 相である⁸⁾。時効時間の経過に伴って γ'' 相の個々の粒子は漸次成長すると共に、 $\delta + \gamma$ 相のコロニーはしだいに広い領域を占めるようになった。

3・3 光顕組織

Fig. 4は固溶化熱処理後直ちに993Kに急冷し、それぞれ18: A, 72: B, 180: Cおよび360ks時効した試料: Dの光顕組織を示したものである。18ks時効材: Aは、時効により粒界から析出物がわずかに生成した組織を示している。粒内には顕著な変化は認められない。ただし、詳細は省略するが、電顕組織には時効に伴って結晶粒内に微細な γ'' 相の析出がある。72ks時効材: Bでは粒界近傍にセル状に δ 相が成長している。セル状の析出物が δ 相であることは電顕の制限視野電子回折以外に試料の電解抽出によるX線回折からも確認された。180: C→360ks: Dと時効時間が経過すると、

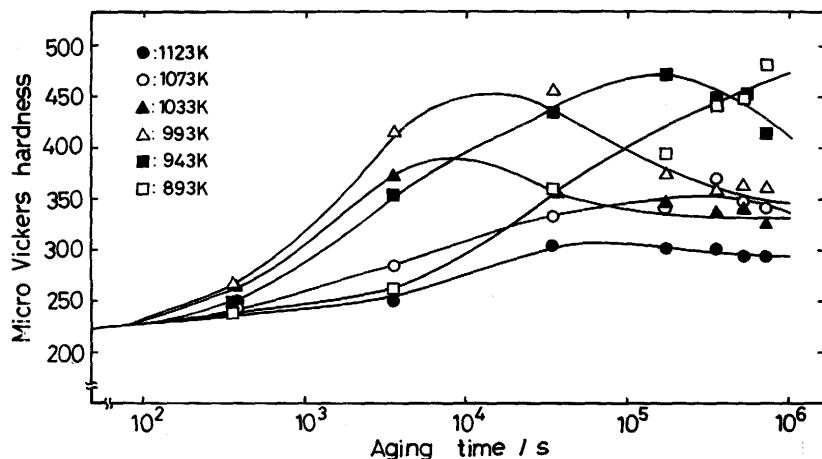


Fig. 2. Variations in micro Vickers hardness of X-750M with aging time at various aging temperatures.

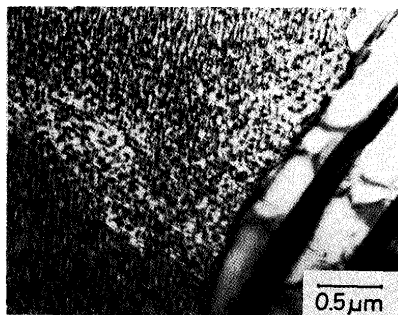


Fig. 3. Transmission electron micrograph of X-750M aged at 943K for 360ks.

セル状 δ 相は結晶粒内にもしだいに成長した。Fig. 4 には示していないが、さらに時間が経過すると、組織全体が $\delta+\gamma$ 相に置き代わった。Fig. 2 のマイクロビッカース硬さの測定結果と比較すると、18ks時効材：Aはほぼ最高硬さに達した組織、72ks時効材：B以降は既に過時効となり、時間の経過に伴って急速に軟化していく組織に相当する。

他の時効温度についても調査したが、高温時効ほど δ 相の成長速度が速い以外は類似の成長挙動を示した。ただし、時効温度が約1100K以上になると δ 相は主にウィッドマンズ

テッテン状に析出する傾向を示した。両 δ 相の析出温度と時効時間の関係を詳しく調査した結果をFig. 5 に示す。図中の黒塗りおよび白抜ききの印はそれぞれ析出の無いこと、あるいは有ることを示している。

Fig. 6 は固溶化熱処理後、直ちに943Kに急冷し252ks保持して δ 相を約19%析出させ、943Kでそのまま：A、180：B、360：Cおよび1440ks時効処理した試料：Dの光顕組織である。0s：A時効材では予備時効によって、結晶粒界から δ 相がセル状に約19%析出していることを示している。180ks時効材：Bでは δ 相は漸次増加し、360ks時効材：Cでは δ 相が一段と増加し、元の母相領域はしだいに減少している。1440ks時効材：Dでは組織全体がほとんどセル状 δ 相に置き代わっている。

Fig. 7 は予備時効後直ちに993Kで18：A、36：B、72：Cおよび360ks時効した試料：Dの光顕組織である。この時効温度では δ 相の析出速度はかなり速くなり、360ks時効材：Dで95%以上が δ 相に移行した。

Fig. 8 は予備時効後直ちに1073Kで1.8：A、3.6：B、7.2：Cおよび36ks時効した試料：Dの光顕組織である。高温のため δ 相の析出速度は一段と速くなり、36ks時効材：D

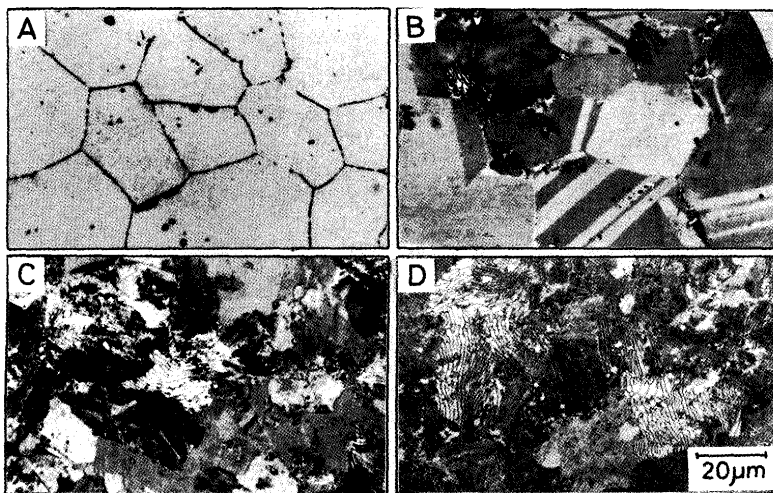


Fig. 4. Optical micrographs of X-750M aged at 993K for 18：A, 72：B, 180：C and 360ks：D.

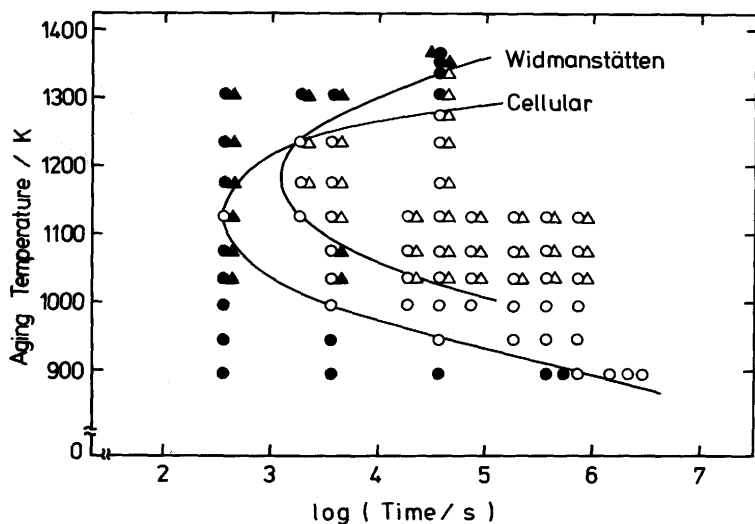


Fig. 5. Cellular and Widmanstätten δ phase precipitation curves for X-750M.
○, △: Precipitated ●, ▲: Absent

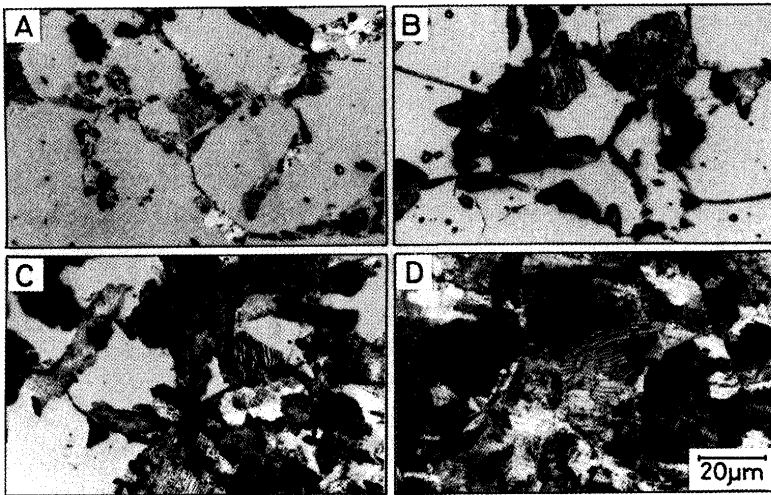


Fig. 6. Optical micrographs of X-750M preaged at 943K for 252ks and aged at 943K for 0: A, 180: B, 360: C and 1440ks: D.

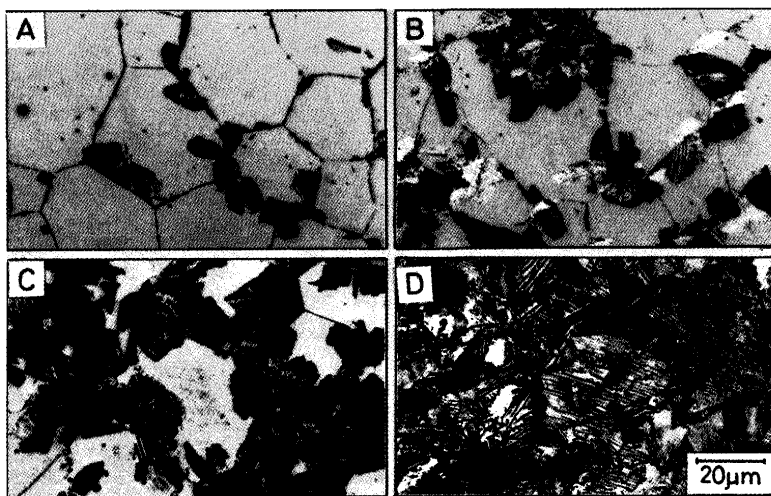


Fig. 7. Optical micrographs of X-750M preaged at 943K for 252ks and aged at 993K for 18: A, 36: B, 72: C and 360ks: D.

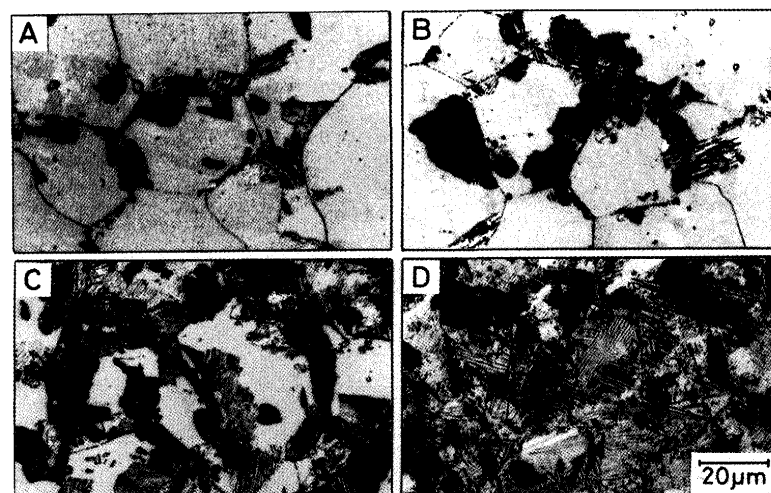


Fig. 8. Optical micrographs of X-750M preaged at 943K for 252ks and aged at 1073K for 1.8: A, 3.6: B, 7.2: C and 36ks: D.

で変態率はほぼ100%に達した。

3・4 セル状相の成長速度

物質の各種の恒温変態速度は次のJohnson-Mehlの式で表わされることが多い。

$$y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで y は変態率、 k は速度定数、 t は時間、 n は反応様式

で定まる定数である。式(1)を変形すると式(2)になる。

$$\log[\log(1/(1-y))] = n \log k + n \log t - \log 2.303 \quad \dots (2)$$

$\log t$ に対して $\log[\log(1/(1-y))]$ を図上にプロットするとグラフの直線の勾配と切片から n と k を求めることができる。

Fig. 9は固溶化熱処理後、直ちに993-1123Kに加熱し、所定時間時効したときのセル状相の変態率を式(1)に基づい

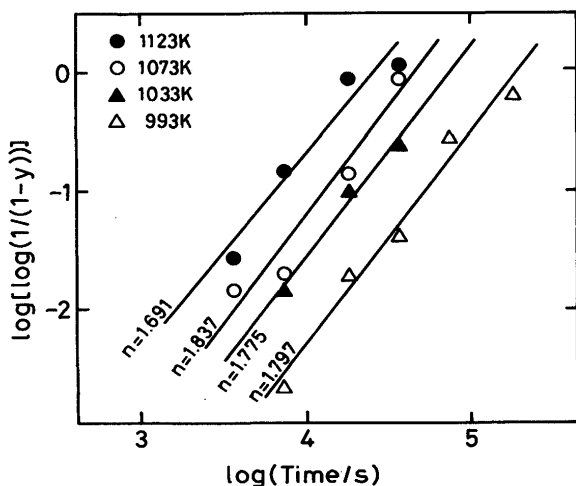


Fig. 9. Relations between $\log(\text{time})$ and $\log[\log(1/(1-y))]$.

て解析し、その結果を時効温度別に示したものである。Fig. 9 によると、 $\log[\log(1/(1-y))]$ と $\log t$ の間にはほぼ直線関係が成立し、勾配 n は 1.69–1.84 であることを示した。一般に Johnson-Mehl の式において、 n が $3/2$ と 3 の間では、析出相の成長時に核生成が無いという制約の下で、拡散過程と界面過程が同程度の速度の場合に生じると言われている⁹⁾。しかし、Fig. 9 の場合のように、固溶化熱処理後そのまま時効すると、析出する δ 相は核生成と成長の双方の過程を経ると考えられることから、この方法では結果に両者の効果が重畳して現われて現象が複雑になることが判った。そこで、既述のように、試料を 1373K で 1.8ks 固溶化熱処理後直ちに 943K に急冷し、252ks 予備時効し、セル状の δ 相を約 19% 析出させた後、そのまま所定温度に急熱して時効処理することにした。このようにして時効過程で生じ得る核生成の効果を軽減させることで、 δ 相の成長速度を解析することにした。

Fig.10 は予備時効後引き続き 993–1123K の所定温度に急

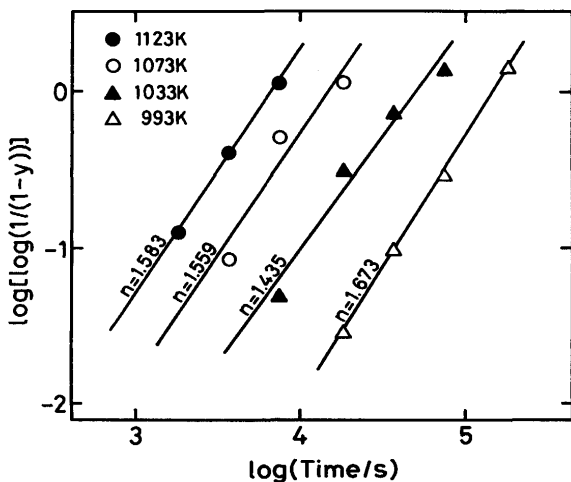


Fig. 10. Relations between $\log(\text{time})$ and $\log[\log(1/(1-y))]$.

速加熱して時効した試料のセル状 δ 相の変態率を式 (1) に基づいて解析した結果を示したものである。 $\log[\log(1/(1-y))]$ と $\log t$ の間にはいずれの時効温度においてもほぼ直線関係が成立し、この場合には、勾配 n は 1.44–1.67 であることを示した。一般に式 (1) において、析出粒子数が一定で、これが拡散律速成長する場合には $n=1.5$ であるとされている⁹⁾。得られた n がいずれの時効温度においても 1.5 に近い値であったことから、予備時効後の時効材のセル状 δ 相の成長は粒子数が一定の拡散律速型成長に従うことを示唆したものと判断できる。

なお、式 (1) において、一定数の共析晶セルの成長では $n=3$ 、共析晶が核生成しながら成長する場合は $n \geq 4$ といわれており⁹⁾、本合金におけるセル状反応はこれらの変態とは成長様式がかなり異なることを暗示している。

生成した一定数の結晶が、その後、核生成を伴うことなく母相中の溶質原子の拡散速度に律速されて成長する場合に式 (3) が成立する¹⁰⁾。

$$\frac{1}{6} \ln \left(\frac{1+y^{1/3}+y^{2/3}}{(1-y^{1/3})^2} \right) - \frac{1}{\sqrt{3}} \left[(\tan^{-1} \left(\frac{2y^{1/3}+1}{\sqrt{3}} \right) - \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}}) \right] = \left(\frac{4}{3} \pi N \right)^{2/3} D \left(\frac{C_i - C_e}{C_b - C_e} \right)^{1/3} t = Kt \cdots (3)$$

ここで、 N は単位体積当たりの析出物の数、 D は拡散定数、 C_i 、 C_e 、 C_b はそれぞれ母相の初期濃度、析出後の母相の平衡濃度および析出相 B の平衡濃度である。 K は速度定数である。

Fig.11 は得られたセル状 δ 相の変態率 y と時効時間 t の関係を図示したものである。図中の曲線は成長が式 (3) に従うとした場合の最適曲線である。実測値と理論曲線がほとんど一致しており、成長が式 (3) に従って進行するものと考えて矛盾はないといえる。

反応速度の温度依存性は K の温度変化で表わされることから、成長速度の活性化エネルギー E_a は式 (4) で与えられる。

$$\frac{E_a}{2.303} = \frac{d(\log K)}{d(1/T)} = \frac{d(\log D)}{d(1/T)} + \frac{2}{3} \frac{d(\log N)}{d(1/T)} + \frac{d}{3 d(1/T)} \left(\log \frac{C_i - C_e}{C_b - C_e} \right) \cdots \cdots (4)$$

ここで最右辺第 1 項は析出反応を支配している拡散種の拡散過程の活性化エネルギー、第 2 項は核生成速度の温度依存性に関係する項である。第 3 項は平衡状態図に依存する項であり、通常 C_e および C_b の温度依存性は小さいと考えられ、第 1 項に比べて無視できると考えられる。

Fig.12 は Fig.11 に示した各変態曲線から得られたセル状 δ 相の成長速度定数 K を式 (4) に従って Arrhenius プロットしたものである。Fig.12 は速度定数 K の実測値が 1 本の直線で整理できることを示している。直線の勾配から、セル状 δ 相の成長の見掛けの活性化エネルギー E_a を求めたところ 232kJ/mol が得られた。既に述べたように、Johnson-Mehl の式を

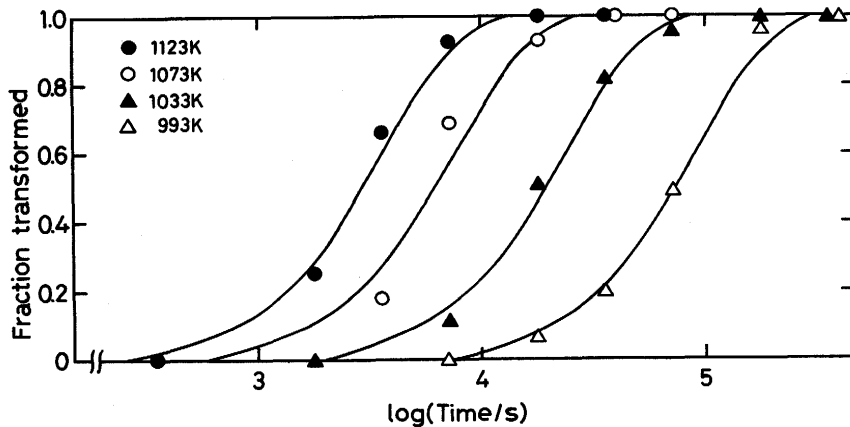


Fig. 11. Relations between fraction transformed from γ phase to $(\gamma+\delta)$ phases in X-750M aged at various temperatures and aging time.

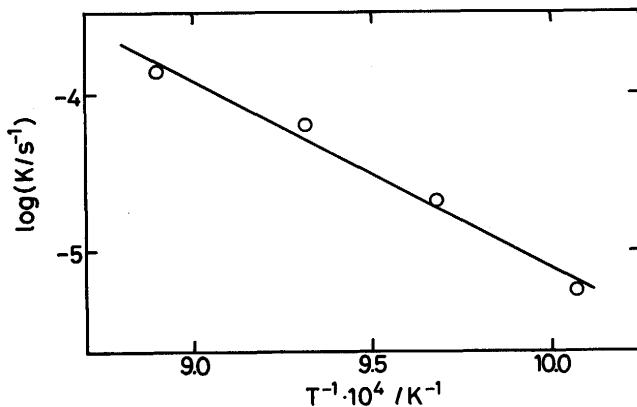


Fig. 12. Arrhenius plots for determination of the activation energy for growth of δ phase.

用いた解析でいずれの時効温度でもほぼ $n=1.5$ であったことから、予備時効処理することにより、その後の時効に際して析出粒子数に顕著な変化がないと考えられ、式(4)によると232kJ/molの活性化エネルギーはすなわち反応を支配する拡散種の拡散過程の活性化エネルギーに相当するものと解釈できる。

ところで、セル状反応によって生成した δ 相は主成分が Ni_3Nb であり、再結晶 γ 相は元の母相の組成とは異なるがTable 1に挙げた多くの成分から構成されていると考えられる。本合金の δ 相の析出に伴うセル状反応に関与し得る主要元素としてはNi, Nb, Cr, Fe, Si, Mn等が挙げられる。Ni, Nbは δ 相の主要構成元素であり、Ni, Cr, Fe, Si, Mnは再結晶 γ 相の主要構成元素である。本合金中の各元素の拡散の活性化エネルギーは明確ではないが、NiあるいはNi合金中の各元素の体積拡散の活性化エネルギーは報告の無いNbを除いて、それぞれ281(1143-1521K), 272(1373-1541K), 253(1173-1643K), 258(1383-1573K)および281kJ/mol(1376-1566K)と報告されている¹¹⁾¹²⁾。これらによると、セル状 δ 相の成長の活性化エネルギーはNiもしくはNi合金中のセル状反応による δ 相あるいは γ 相の形成に関与し得る元素(Nbを除く)の拡散のそれにほぼ一致していると言える。ただし、再結晶 γ 相はNiの固溶体で特定の組成を持たないことを考慮

すると、 γ 相中の固溶元素Cr, Fe, Si, Mnの拡散が成長を律速するとは考え難く、上記元素のうち、NiとNbが最も可能性の高い元素と考えられる。Nbの拡散に関するデータが無いため、現段階ではいずれの元素の拡散がセル状 δ 相の成長速度を律速しているかは明白にはできないが、いずれにせよ、予備時効した試料中のセル状 δ 相の成長が合金中のこれらのいずれかの元素の体積拡散に律速されている可能性が高いことはほぼ間違い無いものと考えられる。

4. 結論

Ni基耐熱合金インコネルX-750(X-750)の γ 相と他のNi基合金に見られる γ'' 相の析出強化過程の相違を明らかにする目的で、X-750のAl, Tiの大部分をNbで置換した合金(X-750M)を試作した。X-750Mの時効による析出強化相は準安定な γ'' 相であったが、 γ'' 相は時効時間の経過と共に安定相である δ 相に漸次移行する現象が現われた。 δ 相の形成は合金の時効特性と密接に関連することから、硬さの測定、電顕、光顕による組織観察に基づいて時効特性を詳しく調査し、993-1123Kでセル状に析出する δ 相を速度論的に解析することにした。

本研究で得られた結果は次のとおりである。

- (1) 固溶化熱処理後、直ちに時効すると、析出するセル状 δ 相の恒温変態速度を表わすJohnson-Mehlの式の n 値は1.69-1.84となり、1.5より大きい値を示した。
- (2) 固溶化熱処理後、直ちに943Kに急冷し、253ks予備時効してセル状 δ 相を約19%析出させた後、所定温度に急熱して時効した場合、析出するセル状 δ 相の n 値は1.44-1.67となり、1.5に近い値を示した。このような値は予備時効後の時効材のセル状 δ 相の成長が核生成を伴わない拡散律速型成長に従うことを示唆した。
- (3) 予備時効を経た時効材のセル状 δ 相の成長が核生成のない拡散律速型成長に従うものとして恒温変態曲線を求めたところ、実測値は理論曲線によく一致した。
- (4) 予備時効を経た時効材の成長速度定数の温度依存性から、セル状 δ 相の成長の見掛けの活性化エネルギーを求め、

232kJ/molを得た。この値はセル状反応の速度を律速する拡散種の拡散の活性化エネルギーに相当するものと考えられた。

最後に研究試料の作成に御協力頂きました新日本製鉄(株)光製鉄所技術研究部に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) D. F. Paulonis, J. M. Oblak and D. S. Duvall: Trans. ASM, **62**(1969), p.611
- 2) E. L. Raymond and D. A. Wells: Superalloys-Processing, Battelle Columbus Laboratories, MCIC 72-10, Columbus, Ohio, (1972), p.N1
- 3) Y. Han, P. Deb and M. C. Chaturvedi: Met. Sci., **16**(1982), p.555
- 4) Superalloys II, High-temperature Materials for Aerospace and Industrial Power, ed. by C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, (1987), p.165[John Wiley & Sons]
- 5) 草開清志, 長浜秀信, 王 理, 大岡耕之: 鉄と鋼, **75**(1989), p.1354
- 6) 草開清志, 王 理, 大岡耕之, 山田廣一: 鉄と鋼, **76**(1990), p.1341
- 7) 草開清志, 新家伸一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78**(1992), p.650
- 8) 草開清志, 新家伸一, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78**(1992), p.1745
- 9) Physical Metallurgy, ed. by R. W. Cahn, (1970), p.524[North-Holland publishing Company]
- 10) J. バーク著, 平野賢一, 堀 仁訳: 金属相変態速度論入門, (1972), p.184[共立出版]
- 11) 金属データブック(日本金属学会編), (1974), p.25[丸善]
- 12) 第3版鉄鋼便覧I(日本鉄鋼協会編), (1981), p.287[丸善]