



Fe-38Ni-13Co-4.7Nb耐熱合金における γ' 相の析出と成長

草開 清志*・聒田 英治*²・大岡 耕之*

Precipitation and Growth of γ' Phase in Fe-38Ni-13Co-4.7Nb Superalloy

Kiyoshi KUSABIRAKI, Eiji AMADA and Takayuki OOKA

Synopsis : Fe-38Ni-13Co-4.7Nb base superalloy (alloy 909) is the latest low thermal expansion chromium-free superalloy with a good resistance to SAGBO (Stress Accelerated Grain Boundary Oxidation) embrittlement at elevated temperatures. This investigation was carried out to elucidate the relation between the age-hardening and the nucleation and growth behavior of γ' precipitates in alloy 909 by micro Vickers hardness test and transmission electron microscopy.

The results obtained in this study are as follows :

(1) The hardness of alloy 909 measured at aging temperatures was ca. HV100 lower than that measured at room temperature.

(2) The hardness of specimens aged at 893-1033K for durations up to 720ks closely related to the mean size of γ' precipitates.

(3) The growth kinetics of the γ' precipitates in ϵ phase free region was explained by Lifshitz-Slyozov-Wagner's theory of volume diffusion controlled growth at 943-1033K. The activation energy for the growth of γ' precipitates was estimated to be 254kJ/mol which was nearly equal to those of diffusion of Ti or Fe atoms in γ -iron or nickel.

Key words : Incoloy 909 ; iron base alloy ; superalloy ; age-hardening ; precipitation ; gamma prime precipitate ; growth ; Ostwald ripening.

1. 緒言

Fe-38Ni-13Co-4.7Nb合金(Incoloy 909)は高温で優れた低熱膨張特性を有する耐熱合金として知られている。¹⁾この合金はCrを含まないがSiを含むことで、高温における耐応力加速粒界酸化(SAGBO)脆性に優れている特徴がある。耐熱合金として著名なInconel 718と比較してみると、密度は約6%、熱膨張率は約40%小さい特徴があり、ガスタービンエンジンのケーシング、圧縮リング、シール、シャフト、ベーン等に使用されている。この合金は4.7%Nbと1.5%Tiを含有し、固溶化熱処理後時効することで、母相中に微細な γ' 相(L1₂)を析出強化させて使用されている。本合金は開発されてから比較的歴史が浅く、析出する γ' 相に関する研究はこれまでSmithら²⁾、Symondsら³⁾、Heckら⁴⁾の報告があるものの、時効硬化特性と γ' 相の安定性との相関ならびに γ' 相の成長の速度論的な解析については報告が⁵⁾無い。

著者らはこれまで多成分系Ni基⁵⁾⁶⁾、Fe-Ni基⁷⁾、Fe基⁸⁾、Ni-Co基合金⁹⁾の時効硬化と強化相としての γ' および γ'' 相の析出と成長挙動について詳しく調査してきた。本研究ではCrを含まないFe-Ni-Co基のIncoloy 909系合金の時効硬化特性とEPMAおよび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わたって調査して、材料特性

を明らかにすると共に、析出する γ' 相の成長挙動を速度論的に解析することにした。

2. 実験方法

供試合金はIncoloy 909に相当するFe-Ni-Co-Nb基合金である。以後、909合金と呼ぶ。100kgの合金を高周波真空溶解後、約1373Kで鍛造、約1273Kで熱間圧延を行ない、1393Kで3.6ks加熱後水冷した後、表面研削を経て、圧下率88%の冷間圧延を施して厚さ0.5mmの冷延板とした。合金の化学組成をTable 1に示す。

この冷延板を0.5mm×15mm×15mmに切断した後、1393Kで1.8ks真空加熱後水冷の固溶化熱処理を施した。時効処理は真空中、893-1073Kの温度で最大720ks行なった。各時効材について室温および高温のマイクロビッカース硬さを

Table 1. Chemical composition of specimen (mass%).

Fe	Ni	Co	Cr	Nb	Ti	Mn
40.72	38.70	13.53	0.04	4.70	1.54	0.04
Si	C	B	P	S	N	O
0.36	0.013	0.0027	0.004	0.0008	0.0011	0.0018

平成5年3月15日受付 平成5年10月8日受理 (Received on Mar. 15, 1993; Accepted on Oct. 8, 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)

測定し、また、EPMAおよび加速電圧200kVの透過型電顕を用いて組織観察を行なった。EPMAによる組織観察のために、各時効材はエメリー紙による研磨とバフ研磨の後、5%塩酸+95%メタノール溶液中で電解腐食(26V, 130mA/cm²)して試料とした。透過型電顕による組織観察のために、各時効材はエメリー紙で研磨後、化学研磨により厚さ約30μmまで薄くした後、3mmφの円板状に打ち抜き、双ジェット法により、10%過塩素酸+90%酢酸溶液中で電解研磨(45V, 500mA/cm²)を行ない、薄膜試料とした。γ相の寸法の評価については前報^{5)7)~9)}と同様に明視野像を用いて行なった。

3. 結果と考察

3・1 時効硬化

固溶化熱処理した909合金の893-1073Kにおける時効時間と硬さの関係をFig. 1に示す。固溶化熱処理のままでは硬さはHV187であった。893K時効材は時効時間の経過と共に徐々に硬化し、720ks経過しても最高硬さに達しなかった。720ksの硬さはHV398であった。943Kにおける硬化速度は893Kに比べて著しく増加し、約36ks後に最高硬さに達した。その後過時効となり、漸次軟化した。993K時効材ではさらに短時間で硬化したが約20ksで最高硬さに達した後、過時効となり急速に軟化した。943-993K時効材の最高硬さはHV約370-380であった。1033K時効では約0.36ksで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一定のままであった。1073K時効材では時効初期の硬化はほとんど起こらず、約10ks付近から硬化し始め、約180ksで最も硬化した。993-1073Kの360ks以上の長時間時効材の硬さはHV約260で、時効温度の差はほとんど無かった。

Fig. 2は高温硬さ試験機による893-993K時効材の各温度におけるマイクロビッカース硬さの測定結果を示したものである。893K時効材は720ksでHV288に達し、また、943Kおよび993K時効材についても硬さは室温での測定値に比較して、HV100程度低くなる傾向があったが、時効時間に対

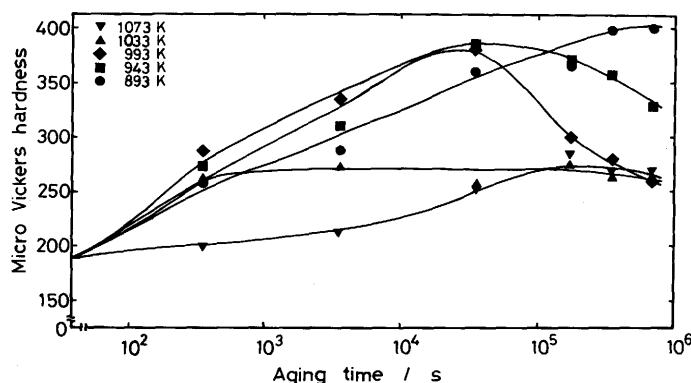


Fig. 1. Variations in micro Vickers hardness of alloy 909 with aging time at various aging temperatures.

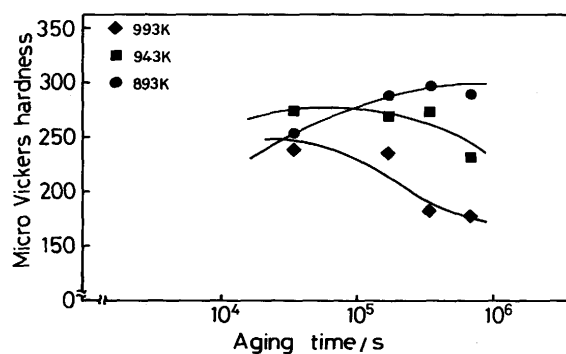


Fig. 2. Variations in micro Vickers hardness measured at elevated temperatures of alloy 909 with aging time at aging temperatures of 893, 943 and 993K.

する硬化の挙動はよく類似していた。

3・2 EPMAによる断面組織

Fig. 3は993Kにおける3.6 : A, 36 : B, 180 : Cおよび360 ks : D時効材の試料断面のEPMAによる反射電子像を示したものである。3.6ks時効材 : Aにはいくつかの結晶粒が認められ、固溶化熱処理のままの試料と大差のない組織であった。36ks時効材 : Bでは結晶粒内に析出物がWidmanstätten状に生成し始めたことを示す組織となった。180ks時効材 : CではWidmanstätten状の析出相は増加し、相当量を占めるに到った。析出相は粒界近傍で高密度に生成する傾向を示した。360ks時効材 : Dでは元の結晶粒内は相互に交差した多量のWidmanstätten状析出相で置き換わった。ただし、これ以上の時効時間が経過しても組織は変化することはない。

時効温度が低いとWidmanstätten状析出相の生成には長時間を要し、時効温度が高いと短時間で急速に成長、増加したが、析出相の形態には著しい相違は認められなかった。

3・3 電顕組織

893Kにおける0.36 : A, 3.6 : B, 36 : Cおよび360ks : D時効材の電顕組織をFig. 4に示す。0.36ks時効材 : Aでは析出相の有無は明瞭ではない。B→C→Dと時効時間の経過と

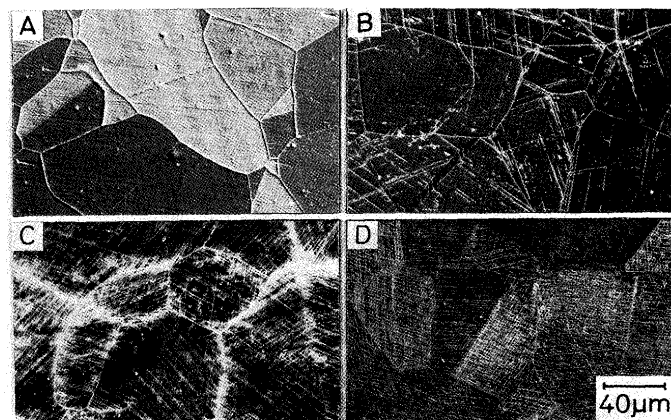


Fig. 3. Reflective electron images of alloy 909 aged at 993K for 3.6 : A, 36 : B, 180 : C and 360ks : D.

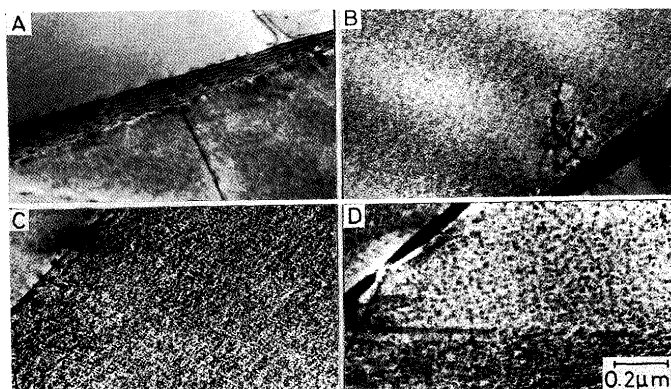


Fig. 4. Transmission electron micrographs of alloy 909 aged at 893K for 0.36: A, 3.6: B, 36: C and 360ks: D.

共に漸次析出相の存在することを示す組織になった。析出相は極めて微細なため、この倍率では形状、大きさは明瞭ではない。Fig. 4には示していないが制限視野電子回折(SAD)によると、時効材は析出の明瞭でないAを含め、いずれの場合も γ' 相が析出していることを示した。時効に伴い析出が起こることはFig. 1およびFig. 2の時効硬化曲線とよい一致がある。

993Kにおける0.36: A, 3.6: B, 36: Cおよび360ks: D時効材の電顕組織をFig. 5に示す。時効温度が高いため、0.36ks時効材で既に γ' 相が析出しており、B→Cと時効時間の経過と共に γ' 相は球状の析出相であることを示している。360ks時効材: Dでは γ' 相は大きなもので約50nmに成長した。SADによると、写真右端から左上下方向に伸びた黒い板状析出物は、 ϵ 相[(Ni, Co, Fe)₃(Nb, Ti, Si)]と呼ばれる析出相であった。 ϵ 相は準安定析出相 γ' に代わる安定析出相である。 ϵ 相は36ks時効材においても時々観察され、時効時間の経過と共に γ' 相を吸収して急速に成長した。 ϵ 相はFig. 3の36ks以上の時効材で生成が確認されたWidmanstätten状析出相と形態、生成挙動がよく対応し、試料断面で観察されたWidmanstätten状析出相は ϵ 相であることが確認された。Incoloy 909に ϵ 相が析出することはHeckら⁴⁾やChen¹⁰⁾も報告している。

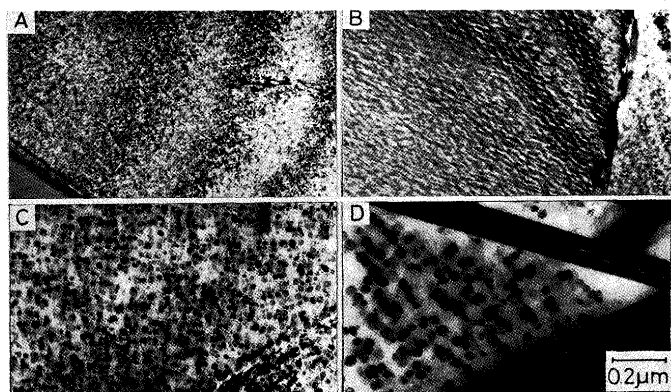


Fig. 5. Transmission electron micrographs of alloy 909 aged at 993K for 0.36: A, 3.6: B, 36: C and 360ks: D.

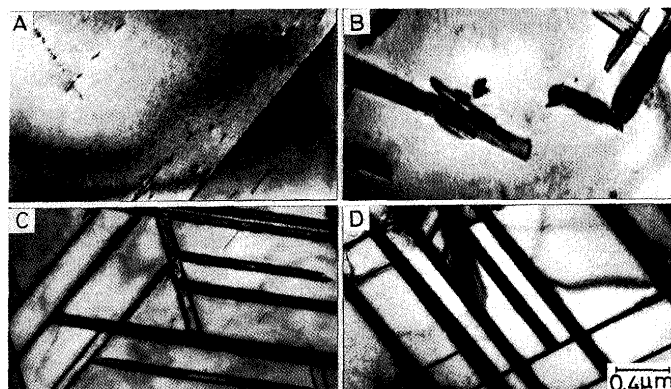


Fig. 6. Transmission electron micrographs of alloy 909 aged at 1073K for 0.36: A, 3.6: B, 36: C and 360ks: D.

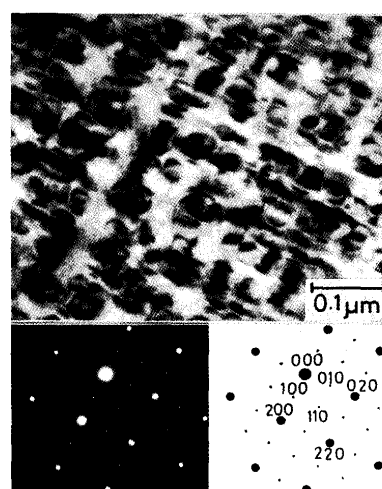


Fig. 7. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of alloy 909 aged at 993K for 180ks. Beam along $[001]_{\gamma}$ and $[001]_{\gamma'}$.

1073K時効材の電顕組織をFig. 6に示す。1073K時効材では時効時間が経過しても γ' 相は析出することは無く、3.6ks以内に粒内に ϵ 相の析出が起こり、3.6ks: B→36ks: Cと時効時間の経過に伴って、急速に成長した。その後、時効時間が経過(360ks時効材: D)しても組織は変わらなかった。

993K, 180ks時効材の高倍率の電顕組織とSADをFig. 7に示す。粒内には大きく成長し、いくぶん立方体状を帯びた球状の析出相が均一に生成しており、典型的な時効組織を示している。SADによると、母相の回折斑点以外に γ' 相の存在を示す $(100)_{\gamma'}$ などの超格子斑点が確認され、析出相が γ' 相であることを示した。時効温度、時効時間が異なっても時効材に析出した球状析出相はいずれも γ' 相であった。

3・4 γ' 相の平均粒子径と硬さの増加量

時効硬化挙動はFig. 1および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 ϵ 相の析出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、 ϵ 相の析出の無い領域の硬化挙動を

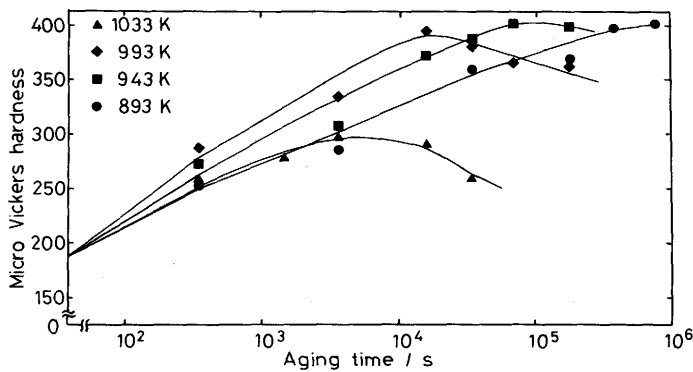


Fig. 8. Variations in micro Vickers hardness of γ' precipitated area in alloy 909 with aging time at various aging temperatures.

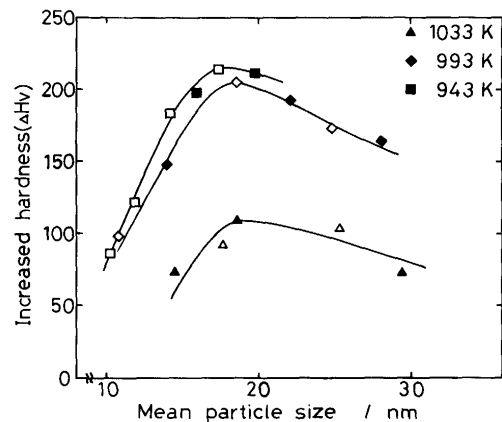


Fig. 9. Relations between increased hardness and mean diameter of γ' precipitates in alloy 909.

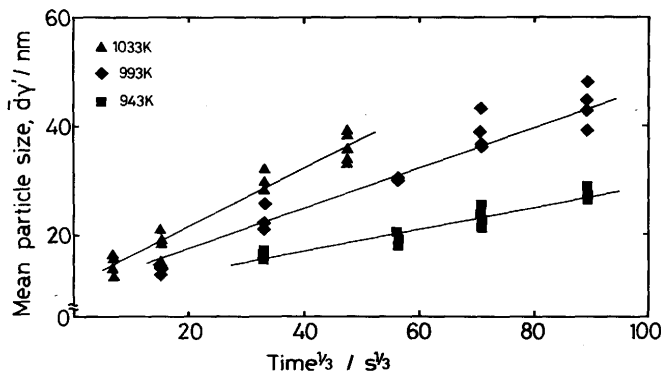


Fig. 10. Variations in mean diameter of γ' precipitates in alloy 909 with (aging time)^{1/3} at various aging temperatures.

室温で測定した。測定結果をFig. 8 に示す。893K時効材ではFig. 1 とほとんど同じであるが、943-1033K時効材ではFig. 1 に比べて硬化の程度は大きいことを示した。いずれも最高硬さに到達後は γ' 相の粗大化により軟化することを示した。なお、Fig. 1 で993-1073Kの360ks以上の長時間時効材の硬さがほぼ一定値(HV約260)を示したのは、いずれも母相 γ 中に粗大な ϵ 相が析出した組織に由来したものであることがわかった。

Fig. 9 はFig. 8 から得られた時効に伴う硬さの増加量と析

出した γ' 相の平均粒子径の関係を示したものである。ここで黒く塗り潰した印は実測した粒子径に基づき、また白抜き印は後に示すFig.10から計算で得た粒子径に基づいてプロットしたものである。 γ' 相は粒子径が小さい領域では硬化への寄与は小さいが、粒子径の増加と共に寄与が大きくなり、18-19nm近傍で最も硬化することを示した。顕著なものではHV約220の増加を示した。その後、 γ' 相の成長と共に硬化能は低下した。この傾向は析出硬化型耐熱合金でこれまで認められてきた傾向⁹⁾⁻⁹⁾¹¹⁾と類似のものであった。

3・5 γ' 相の成長速度

球状析出粒子の成長が³Ostwald成長の体積拡散律速に基づいたLifshitz-Slyozov¹²⁾-Wagner¹³⁾(以後LSWと呼ぶ)の理論に従う場合、分散析出粒子の成長には式(1)が成立する。

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = 64\sigma D C_e V_m^2 t / 9RT = K' t \dots\dots\dots (1)$$

ここで $\bar{d}_0$ 、 $\bar{d}$ はそれぞれ成長開始時および時間 t 後の析出相の平均粒子径である。 σ は析出相と母相との間の界面エネルギー、 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の濃度、 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。

909合金に析出する γ' 相の成長速度の解析に式(1)を適用した。943-1033K時効材で得られた平均粒子径と時効時間の1/3乗の関係をFig.10に示す。943-1033Kの範囲ではいずれの温度で時効した場合でも、(時間)^{1/3}と $\bar{d}_{\gamma'}$ の間には直線関係が成立することを示した。これは909合金中の γ' 相の成長が γ/γ' の界面エネルギーの減少を駆動力にしたOstwald成長機構に従い、体積拡散律速による成長であることを示唆している。ただし、各直線の切片が正の値を示したことから、固溶化熱処理後の水冷程度ではこの合金の γ' 相の析出は完全には抑止できないことを示した。Coの添加は母相に対してTiの固溶量を減少させる作用があると言われている。¹⁴⁾したがって、Coを含む本合金では固溶化熱処理後の試料の冷却過程で母相中のTiの溶解量が減少するに伴い、過飽和固溶体を維持することが困難になり、 γ' 相が析出し易い状態になったものと考えられる。同様の結果は53Ni-20Co基合金でも確認されている。⁹⁾

γ' 相の成長が³体積拡散律速による成長を示唆したが、一般に拡散係数は $D = D_0 \exp(-E/RT)$ で表わされる。ここで D_0 は頻度因子、 E は拡散の活性化エネルギーである。したがって、 K' は式(2)で表わされる。

$$K' = 64\sigma D_0 C_e V_m^2 [\exp(-E/RT)] / 9RT \dots\dots\dots (2)$$

σ 、 C_e 、 V_m の温度依存性が小さく、943-1033Kの範囲ではほぼ一定であると仮定すると、式(2)のArrheniusプロットの直線の勾配から E を求めることができる。

Fig.11はFig.10で得られた各時効温度における γ' 相の成長

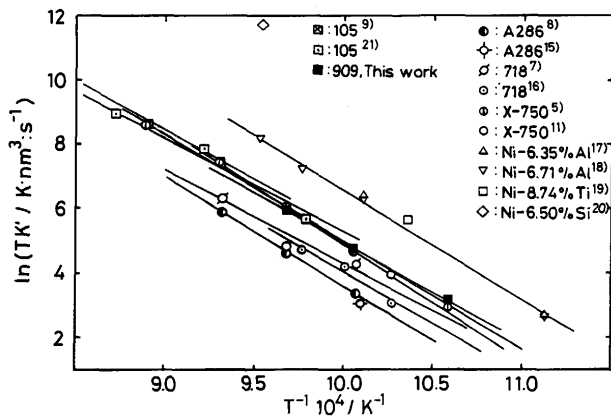


Fig. 11. Arrhenius plots for determination of the activation energy for growth of γ' precipitates in Fe and Ni base alloys.
K': Rate constant, T: Temperature

速度定数をArrheniusプロットしたものである。Fig.11は $\ln(TK')$ と T^{-1} の関係が一本の直線でよく整理できることを示している。比較のために、母相中に γ' 相を生成する他のNi基およびFe基合金等のこれまで報告されている結果も併せて示した。909合金の成長速度定数 K' はInconel 718, A286合金よりも大きい。Ni-Al, Ni-Ti, Ni-Siのような単純2元系合金に比較してかなり小さく、Inconel X-750やNimonic105に近い値を示した。Ni中の γ' 相の成長はCr, Co, Mo, W, Nbの存在によって抑制されると言われており¹⁾、Fig. 2もCo, Nbを多く含有する909合金はCr, Mo, Nbを多量に含有するInconel 718(Cr: 18.24, Mo: 3.07, Nb+Ta: 4.94%)やA286(Cr: 15.06, Mo: 1.30%)ほどではないが、これらの元素を含まない2元系合金よりかなり遅いことを示している。直線の勾配から求めた γ' 相の成長の見掛けの活性化エネルギーを他の合金で得られている結果と共にTable 2に示す。909合金の γ' 相の成長の見掛けの活性化エネルギーは254kJ/molであった。

一般に γ' 相は $Ni_3(Al, Ti)$ が主体であるが、Fe, Co, Nb等も γ' 相の形成に関与し得る元素である。¹⁾²³⁾909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の体積拡散の活性化エ

ネルギーはそれぞれ280(1273-1573K), 314(1423-1673K), 251(1433-1593K), 302(1413-1633K), 344kJ/mol(1438-1593K), 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、測定例の無いNbを除いて、それぞれ253(1173-1643K), 281(1143-1521K), 257(1377-1555K), 269(1021-1643K)と報告²⁴⁾²⁵⁾されている。 γ' 相の成長の見掛けの活性化エネルギーは γ -FeあるいはNi中のNi, Co, Nbの拡散の活性化エネルギーとは異なるが、TiおよびFeのそれとは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拡散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だけから判断すると、TiあるいはFeの体積拡散が律速している可能性がある。ただし、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.10の結果とは矛盾が無いといえる。

なお、本研究で調査した範囲では、909合金の γ' 相の成長速度はLSW理論でほぼ説明されたが、粒子が成長し、 γ/γ' 相間の弾性ひずみ場の影響が無視できなくなる段階では、LSW理論以外のさまざまな修正理論²⁶⁾²⁷⁾の適用を試みる必要がある。

4. 結言

低熱膨張耐熱合金Fe-38Ni-13Co-4.7Nb合金(909合金)の時効硬化と微視組織変化を詳しく調査し、析出した γ' 相にOstwald成長機構に基づくLSWの理論を適用して、 γ' 相の成長を速度論的に解析した。

本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 固溶化熱処理後、893K付近で時効した場合には、720ks程度で最高硬さ(HV約400)に達する。943K以上で時効した場合には、 ϵ 相が析出し始め、最高硬さに達した後は過時効となり軟化する。1033K以上では、 ϵ 相の析出が顕著なために十分に硬化しない。

(2) 高温硬さは室温の硬さに比較してHV100程度低くなる傾向がある。しかし、時効時間に対する硬化の挙動は両者はよく類似している。

(3) 時効に伴う析出強化相は母相と整合して析出する γ' 相であり、析出初期は球状で成長し、大きく成長した後はいくぶん立方体状を帯びる。合金は γ' 相粒子の平均粒子径が18-19nmで最も硬化する。

(4) γ' 相の成長にLSWの理論を適用し、成長が体積拡散律速のOstwald成長機構に従う結果を得た。成長の見掛けの活性化エネルギーとして254kJ/molを得た。 γ' 相の成長は合金中のTiあるいはFe原子の拡散によって律速されている可能性がある。

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。

Table 2. Activation energies for the growth of γ' precipitates in Fe and Ni base alloys (kJ/mol).

Alloy	This work	A286	Inconel	Inconel	Nimonic
Precipitates	alloy 909		X-750	718	105
γ'	254	283 ⁸⁾	281 ⁵⁾ 290 ¹¹⁾	245 ⁷⁾ 271 ¹⁶⁾	266 ⁹⁾ 263.7 ²¹⁾
Alloy	Ni-Al	Ni-Ti	Ni-Si	Co-Ni-Cr-Ti	
Precipitates					
γ'	269 ¹⁸⁾	282 ¹⁹⁾	262 ²⁰⁾	298.9 ± 28.9 ²²⁾	

文 献

- 1) Superalloys II, High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power, ed. by C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel, (1987), p.105, 168[John Wiley & Sons]
- 2) D.F.Smith, J.S.Smith and S.Floreen : Superalloys 1984, Warrendale, PA, The Metallurgical Society of AIME, (1984), p.591
- 3) C.H.Symonds, D.F.Smith and D.J.Tillack : High Temperature Alloys for Gas Turbines and other Applications 1986, Proceedings of a Conference held in Liege, Belgium 6-9 Oct. 1986, Part II, (1986), p.979
- 4) K.A.Heck, D.F.Smith, J.S.Smith, D.A.Wells and M.A.Holderby : Superalloys 1988, Warrendale, PA, The Metallurgical Society of AIME, (1988), p.151
- 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, 新家伸一, 大岡耕之 : 鉄と鋼, **78**(1992), p.650
- 7) 草開清志, 王 理, 大岡耕之, 山田廣一 : 鉄と鋼, **76**(1990), p.1341
- 8) 草開清志, 高沢裕真, 大岡耕之 : 鉄と鋼, **78**(1992), p.1854
- 9) 草開清志, 張 小岷, 大岡耕之 : 鉄と鋼, **79**(1993), p.113
- 10) Z.Chen : Scripta Metallurgica et Materialia, **26**(1992), p.1077
- 11) C.Castani and V.Lupinc : La metallurgia italiana, **7/8**(1977), p.306
- 12) M.Lifshitz and V.V.Slyozov : J. Phys. Chem. Solids, **19**(1961), p.35
- 13) C.Wagner : Z.Electrochem., **65**(1961), p.581
- 14) The Nimonic Alloys 2nd Edn, ed. by W.Betteridge and J.Heslop, (1974), p.45[Edward Arnold, London]
- 15) A.W.Thompson and J.A.Brooks : Acta Metall., **30**(1982), p.2197
- 16) Y.Han, P.Deb and M.C.Chaturvedi : Met. Sci., **16**(1982), p.555
- 17) A.J.Ardell and R.B.Nicholson : Acta Metall., **14**(1966), p.1295
- 18) A.J.Ardell and R.B.Nicholson : J. Phys. Chem. Solids, **27**(1966), p.1793
- 19) A.J.Ardell : Metall. Trans., **1**(1970), p.525
- 20) P.K.Rastogi and A.J.Ardell : Acta Metall., **19**(1971), p.321
- 21) P.K.Footner and B.P.Richards : J. Mater. Sci., **17**(1982), p.2141
- 22) M.Chaturvedi and D.W.Chung : J. Inst. Met., **101**(1973), p.253
- 23) O.H.Kriege and J.M.Baris : Trans. ASM, **62**(1969), p.195
- 24) 金属データブック(日本金属学会編), (1974), p.24[丸善]
- 25) 第3版鉄鋼便覧I(日本鉄鋼協会編), (1981), p.350[丸善]
- 26) K.Kawasaki and Y.Enomoto : Physica A, **150**(1988), p.463
- 27) C.S.Jayanth and P.Nash : J.Mater. Sci., **24**(1989), p.3041