

Ni-15Cr-8Fe-6Nb合金に析出する γ'' 相の形態

草開 清志*・早川 到*²・大岡 耕之*

Morphology of γ'' Precipitates in Ni-15Cr-8Fe-6Nb Alloy

Kiyoshi KUSABIRAKI, Itaru HAYAKAWA and Takayuki OOKA

Synopsis : The morphology of γ'' precipitates extracted from a nickel-base superalloy, a modified NCF 3 type alloy (X-750M), was investigated mainly by transmission electron microscopy (TEM). The TEM images using carbon extracted replica of γ'' precipitates were clearer than those using electropolished thin film. The γ'' precipitates were disc shaped in the early stage of aging and became elliptic or irregular shaped plates in latter at up to 1033K, while they grew in rectangular shaped plates in latter at 1073K. Many of larger γ'' precipitates in the specimens aged at up to 1033K exhibited a considerable amount of internal fringe contrast. Selected area diffraction pattern from them showed continuous streaks normal to $\{112\}_{\gamma''}$. The internal contrast is thought to be due to stacking faults. The internal fringe contrast was not observed in γ'' precipitates in the specimen aged at 1073K.

Key words : nickel-base alloy ; superalloy ; Ni_3Nb ; gamma double prime phase ; precipitation ; morphology ; extraction replica.

1. 緒言

NCF 3 合金は析出強化型のNi基耐熱合金である。主な析出強化相は L_{12} 型の結晶構造をとる γ' 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}) : \text{FCC}]$ である^{1)~5)}。Ni基耐熱合金の中には析出強化相が DO_{22} 型結晶構造の γ'' 相 $[\text{Ni}_3\text{Nb} : \text{BCT}]$ である合金もいくつか知られている^{1)5)~7)}。著者らはNCF 3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、既にX-750Mの時効硬化過程と γ'' 相の生成、成長の関係を硬さの測定と電顕組織観察に基づいて詳しく調査し、報告してきた⁸⁾。

一般に γ' 相は $\{100\}$ 面と $\langle 100 \rangle$ 方向を共有し、母相 γ と整合して球状ないしは立方体状の形状で析出する特徴がある。他方、 γ'' 相は γ' 相と同様に $\{100\}$ 面と $\langle 100 \rangle$ 方向を共有し、 γ 相と整合して析出するが、この場合は γ'' 相のC軸が板面に垂直な薄い板状の形態で析出する特徴がある⁵⁾⁶⁾⁹⁾。

時効に伴う析出相の析出形態については、 γ' 相と母相 γ の格子ミスマッチが約0.5%を超えると球状から立方体状に移行すると言われ¹⁰⁾、このような形態変化を示す合金はArdellら¹¹⁾の報告をはじめ、数多く報告されている³⁾¹²⁾¹³⁾。さらに合金によっては長時間時効で γ' 相は立方体状から針状ないしは板状¹⁴⁾あるいは立方体状から配列した立方体群を経て、最終的には樹枝状¹⁵⁾にまで変化する場合のあることが報告されている。一方、 γ'' 相の板面の母相との格子ミスマッチは約0.8%¹⁶⁾ないしは2.86%¹⁷⁾と見積もられることから、整合ひ

ずみエネルギーが γ'' 相の形態に影響するであろうことは十分に考えられる。しかし、 γ'' 相の形態に関してはKirmanらのFe-Ni-Cr-Nb合金の報告¹⁶⁾¹⁸⁾がある以外に、詳細な研究はほとんど行なわれていない。本研究ではX-750Mの時効に伴って析出、成長する γ'' 相の形態の変化について詳しく調査することにした。

2. 実験方法

供試材はNCF 3と主成分がほとんど同じであるが、 γ' 相の析出を抑制し、 γ'' 相の析出を促進する目的で、TiとAlの含有量を少なくした組成の合金である。化学成分を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、水冷し、圧下率83%の冷間圧延により、板厚0.5mmの冷延板にしたものをを用いた。この冷延板を0.5mm×15mm×15mmの大きさに切断した後、1373Kで1.8ks真空加熱後水冷の固溶化熱処理を施し、これを真空中、893-1073Kで最大720ks時効して試料とした。

Table 1. Chemical composition of specimen (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5年3月25日受付 平成5年10月8日受理 (Received on Mar. 25, 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)

各時効材の微視組織ならびに析出した γ'' 相の形態は試料薄膜ならびに γ'' 相のカーボン抽出レプリカを作成して、加速電圧200kVの透過型電顕による組織観察から明らかにした。薄膜試料は時効材を過酸化水素水(35)+水(35)+硫酸(7.5)+フッ化水素酸(7)+硝酸(5)+塩酸(5)混合液による化学研磨で厚さを約30 μ mにした後、双ジェット電解研磨(60V, 0.04A/cm²)を行なって得た。電解研磨液は酢酸(90)+過塩素酸(10)混合液を用いた。

γ'' 相のカーボン抽出レプリカは、時効材を化学研磨で片面を0.1mm溶解した後、電解抽出(3.5V, 0.27A/cm²)を行ない、析出相を二段レプリカ法で抽出する方法で作成した。電解抽出液は主として1%クエン酸+1%硫酸アンモニウム水溶液を用いた。比較のために1%酒石酸+1%硫酸アンモニウム水溶液および10%アセチルアセトン+1%塩化テトラメチルアンモニウム+メタノール溶液を用いて抽出した場合についても検討した。

3. 結果と考察

3.1 電顕組織

Fig. 1はX-750Mの993Kにおける3.6:Aおよび36ks時効材:Bの透過電顕組織を示したものである。3.6ks時効材:Aで既に微細な γ'' 相が母相中に均一に生成した⁸⁾。A→Bと時効時間の経過と共に γ'' 相は漸次成長し、逆に粒子数密度は減少した。36ks時効材:Bでは γ'' 相以外にセル状の δ 相[Ni₃Nb:斜方晶]の生成、成長が確認でき、 γ , γ'' , δ 相が共存した組織を構成した。 δ 相は準安定相の γ'' 相に代わる安定析出相である。

時効温度が低いと、 γ'' 相および δ 相の析出と成長には長時間を要し、時効温度が高いと、両相共に短時間で急速に成長した。なお、既に報告⁸⁾したように1073K程度の高温時効材では893-1033K時効材とは異なり、 γ'' 相は母相中に均一に生成することはなく、 γ'' 相は主に転位を優先的な析出サイトとして析出し、時効時間の経過と共に急速に成長した。

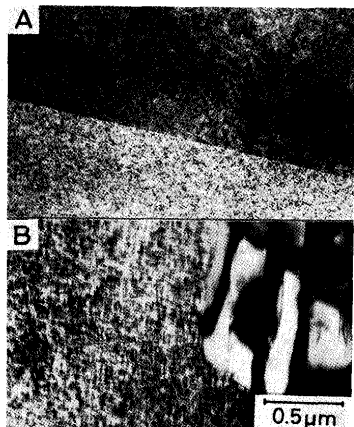


Fig. 1. Transmission electron micrographs of specimens aged at 993K for 3.6: A and 36ks: B.

そして、36ks以内に粒界から δ 相の析出が起こり、短時間で δ 相と γ 相の組織に移行した。 δ 相の析出と成長挙動に関しては、既に報告した¹⁹⁾²⁰⁾。

Fig. 2は943K, 360ks時効材の電顕組織と制限視野電子回折(SAD)を示したものである。Aは明視野像であり、細長い形状の γ'' 相が粒内に多数析出している。SADによると電子線は[001]から入射しており、母相 γ の回折斑点以外に γ'' 相の存在を示す(1 1/2 0), (010)などの超格子斑点が確認された。Bは(010)回折斑点から得た暗視野像である。[100]や[010]方向に伸びた析出相が γ'' 相であることを示している。 γ'' 相は母相 γ の{100}に沿って(100) γ'' //(100) γ , [010] γ'' //[010] γ の方位関係を持ち、C軸方向の厚みが薄い板状の形態で析出することを示した。しかし、Fig. 2からも分かるように γ'' 相は薄膜試料で観察したのでは明視野像、暗視野像共に γ'' 相の板面に対して平行な方向からの形態すなわち厚み方向の形態は明瞭であるが、板面に垂直な方向からの形態は鮮明には観察されない傾向があった。したがって、 γ'' 相の詳細な形態は薄膜試料の観察からは容易に把握できないと判断し、母相から γ'' 相を分離してカーボン抽出レプリカを作成することにした。

抽出レプリカを作成するにあたり、電解抽出時に母相と共に γ'' 相の溶解が起こり、 γ'' 相の組成、形態に変化があらわれない。そこで従来から超合金の γ'' 相あるいは γ'' 相の抽出にしばしば用いられてきた、(A): 1%クエン酸+1%硫酸アンモニウム水溶液^{9)17)21)~23)}, (B): 1%酒石酸+1%硫酸アンモニウム水溶液²¹⁾, (C): 10%アセチルアセトン+1%塩化テトラメチルアンモニウム+メタノール溶液²⁴⁾を電解液として用い、抽出される γ'' 相の形態を比較してみた。

Fig. 3は各電解液を用いて得られた993K, 180ks時効材中の γ'' 相の透過電顕像である。電解液は異なるものの抽出さ

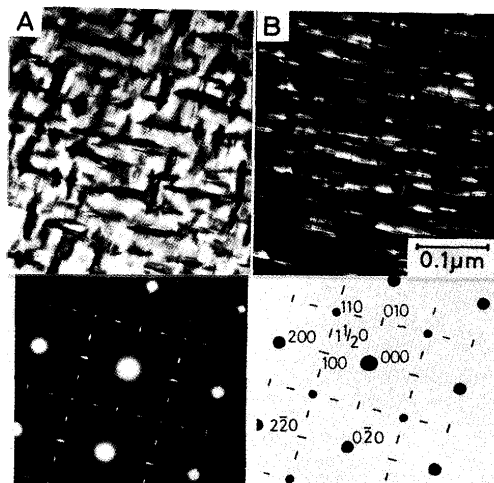


Fig. 2. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of the specimen aged at 943K for 360ks. Beam along [001]
A: Bright field image
B: Dark field image from (010) reflection

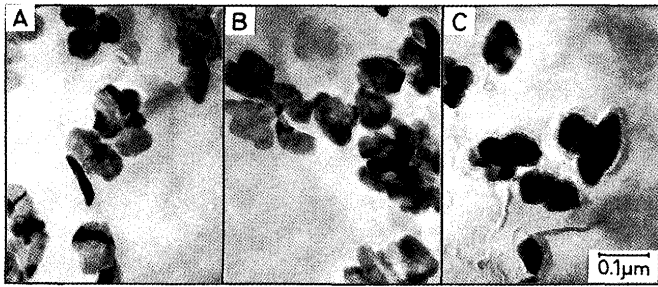


Fig. 3. Morphologies of γ'' precipitates extracted from the specimen aged at 993K for 180ks by various electrolytes.

A: 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -1%citric acid-dist. water
B: 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -1%tartaric acid-dist. water
C: 10%acetylacetone-1%tetra-metyl ammonium chloride-methanol

れた γ'' 相の形態はいずれも円形に近い形状を示し、形状、大きさには顕著な相違は認められなかった。Fig. 3によると γ'' 相粒子は互いに重なり合い、団塊状に観察されるところもあるが、個々の粒子は70~80nm程度と判断される。この値は、薄膜による見積り値の約70nm⁹⁾にはほぼ一致した値であった。他の時効材についても同様の比較を行なったが、結果は変わらなかった。そこで、本研究では報告例も多く、取り扱いの容易な(A): 1%クエン酸+1%硫酸アンモニウム水溶液を電解液にしてカーボン抽出レプリカを作成することにした。

Fig. 4は943Kにおける180: A, 360: B, 540: Cおよび720ks時効材: Dの γ'' 相のカーボン抽出レプリカ像である。180ks時効材: Aには直径約20nmの微細な γ'' 相が多数存在することを示している。写真上部には γ'' 相の板面にはほぼ垂直な方向から見た形態、右下部には板面とほぼ平行な方向から見た形態のものが多く観察でき、 γ'' 相は厚みの薄い丸みを帯びた板状であることを示している。360(B)→540(C)→720ks(D)へと時効時間の経過と共に、 γ'' 相はしだいに大きく成長した。いずれの時効時間でも γ'' 相の板面形状は丸みを帯びているが、いびつな形態のものも多い。 γ'' 相の形態は時効時間の経過に伴う顕著な変化は無いことを示した。薄膜試

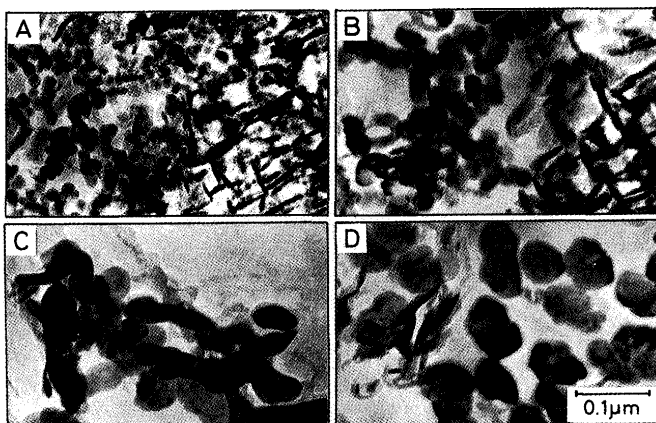


Fig. 4. Morphologies of γ'' precipitates extracted from specimens aged at 943K for 180: A, 360: B, 540: C and 720ks: D.

料の透過電顕像によると、高温長時間時効した合金を除き、 γ'' 相は円板状に析出するものと考えられてきたが⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾、抽出レプリカによる観察では γ'' 相は必ずしも円板状ではないことを示した。また、抽出レプリカによる γ'' 相の形態観察は薄膜試料の電顕像より母相の影響を受けないため解像度が高く、観察が容易であることを示した。

Fig. 5は993Kにおける18: A, 72: B, 180: Cおよび360ks時効材: Dの γ'' 相のカーボン抽出レプリカ像である。Fig. 4に比べて時効温度が高いために γ'' 相の成長は速い。ただし、この場合でも γ'' 相の形態はいずれもいびつではあるが丸みを帯びた薄い板状であることを示した。

Fig. 6は1033Kにおける7.2: A, 18: B, 36: Cおよび72ks時効材: Dの γ'' 相の抽出レプリカ像である。この温度では γ'' 相の成長速度はかなり速い。 γ'' 相は7.2ks時効材: Aのように粒子径が小さい時点では円板に近い形状であるが、時間の経過と共に形はいびつになり、楕円板状を帯びるようになった。72ks時効材: Dの写真は楕円形の γ'' 相の典型である。 γ'' 相は成長に伴って板面の直径が大きくなると共に厚み方向の成長もあることを示している。これは既にNi-19Cr-17Fe合金⁷⁾に析出する γ'' 相の薄膜試料の透過電顕観察

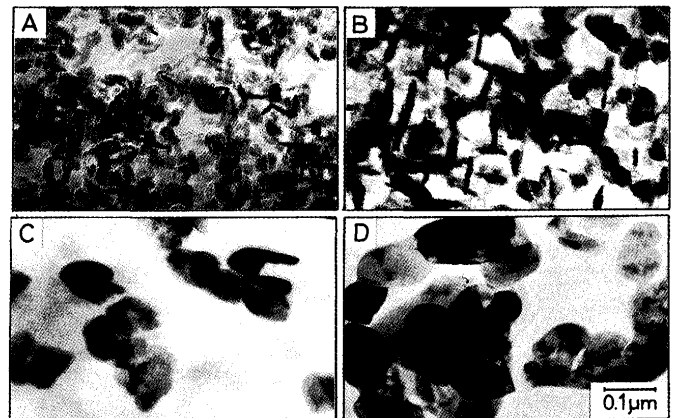


Fig. 5. Morphologies of γ'' precipitates extracted from specimens aged at 993K for 18: A, 72: B, 180: C and 360ks: D.

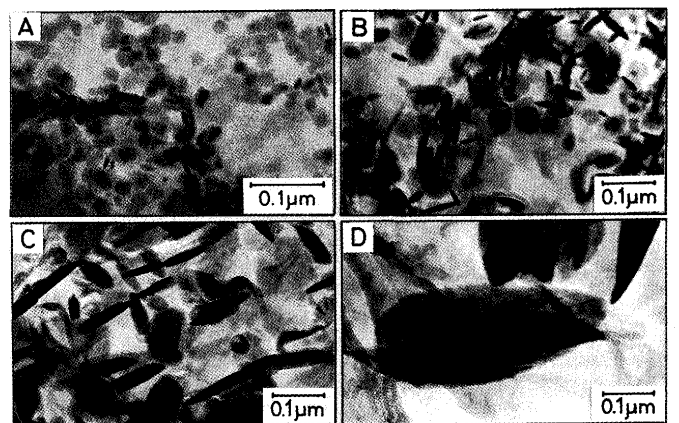


Fig. 6. Morphologies of γ'' precipitates extracted from specimens aged at 1033K for 7.2: A, 18: B, 36: C and 72ks: D.

で確認された傾向と同じである。なお、72ks時効材：Dに認められるように、 γ'' 相はある程度以上の大きさに成長すると粒子内に縞状の構造欠陥を持つものが現われた。

Fig. 7 は1073Kにおける1.8：A、3.6：B、7.2：Cおよび18ks時効材：Dの γ'' 相の抽出レプリカ像である。1073Kのような高温時効では γ'' 相は転位を主な優先析出サイトとして析出する⁸⁾。1.8ks時効材：Aの γ'' 相の析出状態は互いに列をなして連なった形態を取り、抽出レプリカ像の観察からも上述のことが確認された。この時効材は析出初期：Aは円板状であったものが、B→C→Dと成長と共にしだいに、 $\langle 110 \rangle_{\gamma''}$ 方向の角の優先成長が起り、薄い方形板状になる傾向を示した。X-750Mのこのような方形板状の析出形態は高温長時間時効で転位上の析出密度の低い場合にのみ生じる傾向があった。

Fig. 8 は993K、360ks時効材の析出相の抽出レプリカ像と左上部の粒子のSADを示したものである。SADによると析出相は γ'' 相であることを示した。 γ'' 相の板面形状はいずれも円形ないしは不定形をなしている。

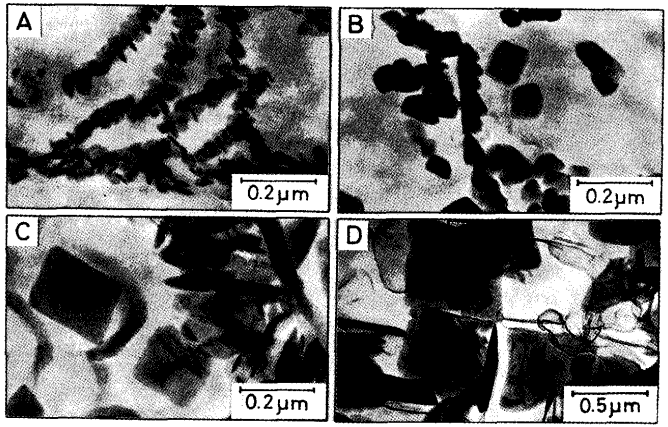


Fig. 7. Morphologies of γ'' precipitates extracted from specimens aged at 1073K for 1.8: A, 3.6: B, 7.2: C and 18ks: D.

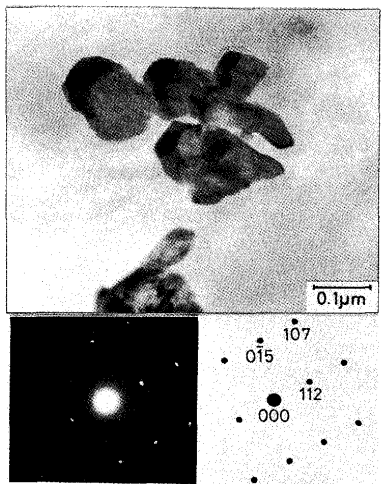


Fig. 8. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of γ'' precipitates extracted from the specimen aged at 993K for 360ks.

Fig. 9 は1033K、72ks時効材の γ'' 相の抽出レプリカ像と粒子AのSADを示したものである。SADは抽出物が γ'' 相であり、晶帯軸が $[02\bar{1}]$ であることを示している。この γ'' 相の内部には互いに交差する縞状の模様が認められる。SADでは $\{112\}_{\gamma''}$ 最密充填面に垂直なストリークが観察され、 γ'' 相の $\{112\}$ には積層欠陥があることを示した。内部に積層欠陥をもつ γ'' 相が存在することはKirman¹⁶⁾¹⁸⁾や五十嵐ら²⁵⁾もFe-Ni-Cr-Nb合金で報告している。Kirmanらは積層欠陥は γ'' 相の成長中に生成するものと推測している。本研究のX-750M時効材でも γ'' 相は時効初期の小さな粒子では積層欠陥は観察されないが、ある程度大きく成長すると積層欠陥を持つようになった。生成条件の詳細と成因は現在のところ不明である。

Fig.10は1073K、7.2ks時効材の γ'' 相の抽出レプリカ像と

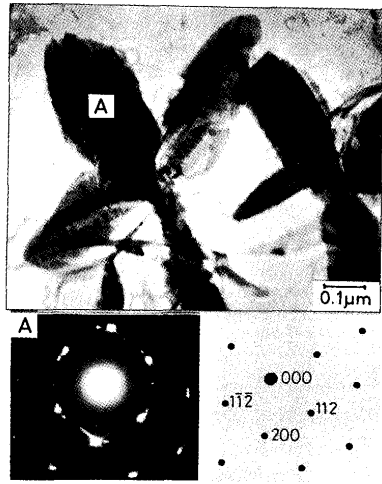


Fig. 9. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of γ'' precipitates extracted from the specimen aged at 1033K for 72ks. Beam along $[02\bar{1}]$

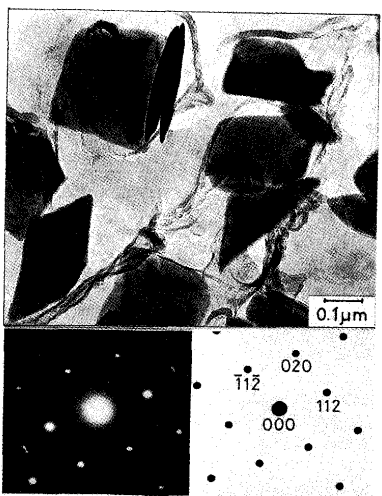


Fig. 10. Transmission electron micrograph and its selected-area electron diffraction pattern of γ'' precipitates extracted from the specimen aged at 1073K for 7.2ks. Beam along $[201]$

左上部の粒子のSADである。高温時効では γ'' 相は中央が少し脹らんだ薄い方形板状であることを示している。三角形あるいは隅の欠けた形の γ'' 相も存在しているが、これは試料研磨の際に一部が欠落したものと考えられる。1073K時効材の γ'' 相には積層欠陥は認められなかった。

Ni-Fe-Cr-Nb合金では、 γ'' 相は小さいうちは四角形で、大きく成長した後は、 $\langle 110 \rangle_{\gamma''}$ 方向に優先的に成長し、プロペラ状を呈することを報告している¹⁶⁾¹⁸⁾。しかし、X-750Mではこの程度まで成長した γ'' 相は観察されることはなかった。

γ'' 相の形態と γ'' /母相の格子ミスマッチの相関については別に詳しく報告したい。

4. 結言

Ni基耐熱合金NCF 3の析出強化相である γ'' 相と他のNi基合金に見られる γ'' 相の時効強化に及ぼす相違を明白にするため、NCF 3のAl, Tiの大部分をNbで置換し、 γ'' 相が析出強化相の合金(X-750M)を作製した。このX-750Mの薄膜試料ならびに γ'' 相の抽出レプリカの透過電顕による組織観察から γ'' 相の析出形態を調査した。

本研究で得られた結果は次のとおりである。

(1) γ'' 相の電解抽出レプリカを作成するための電解液として、(A)1%クエン酸+1%硫酸アンモニウム、(B)1%酒石酸+1%硫酸アンモニウム水溶液、(C):10%アセチルアセトン+1%塩化テトラメチルアンモニウム+メタノール溶液について検討した。抽出される γ'' 相の形態には電解液の相違による影響は認められなかった。 γ'' 相の透過電顕像は薄膜試料から得た像に比べて鮮明であった。

(2) 943~1033K時効材の γ'' 相は粒子径が小さい時点では厚みのほぼ均一な薄い円板状の形態を取ったが、時効時間の経過と共に漸次成長し、形はしだいにいびつになり、板面は楕円板状もしくは不定形板状に移行した。1073Kの高温時効材では、析出初期は円板状であったが時効時間の経過と共に急速に方形板状に移行した。

(3) 943~1033K時効材の大きく成長した γ'' 相では、内部

に互いに交差する縞状のコントラストが観察され、 $\{112\}$ に積層欠陥のあることを示した。1073K時効材では、 γ'' 相に積層欠陥が形成されることはなかった。

最後に、研究試料の溶製と加工に御協力いただ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) E.L.Raymond: Trans. Metall. Soc. AIME, **239**(1967), p.1415
- 2) C.Castani and V.Lupinc: La metallurgia italia, **7/8**(1977), p.306
- 3) A.K.Sinha and J.J.Moore: Metallography, **19**(1986), p.75
- 4) 草開清志, 長浜秀信, 王 理, 大岡耕之: 鉄と鋼, **75**(1989), p.1354
- 5) 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]
- 6) D.F.Paulonis, J.M.Oblak and D.S.Duvall: Trans. ASM, **62**(1969), p.611
- 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, 新家伸一, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78**(1992), p.650
- 9) M.Chaturvedi and D.W.Chung: J.Inst. Metals, **101**(1973), p.253
- 10) W.C.Hagel and H.J.Beattie: Trans. AIME, **221**(1961), p.28
- 11) A.J.Ardell, R.B.Nicholson and J.D.Eshelby: Acta Metall., **14**(1966), p.1295
- 12) P.K.Rastogi and A.J.Ardell: Acta Metall., **19**(1971), p.321
- 13) C.Hu and P.Ling: J.Mater. Sci. Lett., **6**(1987), p.1050
- 14) M.Doi, T.Miyazaki and T.Wakatsuki: Mater. Sci. Engn., **67**(1984), p.247
- 15) R.A.Ricks, A.J.Porter and R.C.Ecob: Acta Metall., **31**(1983), p.43
- 16) I.Kirman: J.Iron Steel Inst., **207**(1969), p.1612
- 17) Y.Han, P.Deb and M.C.Chaturvedi: Metal Sci., **16**(1982), p.555
- 18) I.Kirman and D.H.Warrington: Metall. Trans., **1**(1970), p.2667
- 19) 草開清志, 新家伸一, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78**(1992), p.1745
- 20) 草開清志, 早川 到, 大岡耕之: 鉄と鋼, **79**(1993), p.1210
- 21) O.H.Kriege and J.M.Baris: Trans. ASM, **62**(1969), p.195
- 22) C.K.L.Davies, P.Nash and R.N.Stevens: J. Mat. Sci., **15**(1980), p.1521
- 23) 千野 淳, 岩田英夫: 鉄と鋼, **77**(1991), p.2014
- 24) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), p.1068
- 25) 五十嵐正晃, 西岡義之, 岡田康孝: 熱処理, **26**(1986), p.323