Ni-Fe 基鍛造超合金 Alloy 706 中に 出現する析出相

柴田 尚[†] 主藤 祐功[†] 吉野 勇一

株式会社日本製鋼所技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 9 (1996), pp. 802-808

Precipitates in Wrought Ni-Fe Base Superalloy 706

Takashi Shibata, Yukoh Shudo and Yuichi Yoshino

Technology Research Center, The Japan Steel Works, LTD., Yotsukaido

Ni-Fe-base wrought superalloy 706 is a relatively new alloy and has been used for high temperature services. However, the precipitation in this alloy system has not been well understood, making it difficult to interpret its strengthening behavior. Therefore, an intensive TEM study was conducted in the present study to characterize the precipitates in Alloy 706. Samples taken from a gas turbine disk forging were solution-treated at 1253 K for 3 h and stabilizing-treated in a range of 1053 to 1173 K for 1.5 h, followed by the double-aging at 993 K for 8 h and at 893 K for 8 h. Two types of γ' - γ'' co-precipitates, not reported previously for Alloy 706, were identified in the grain matrix together with fine γ'' and large γ' phases. One was fine γ' - γ'' co-precipitates having the core of γ' being overlaid with γ'' on its top and/or bottom, the other was large γ' - γ'' co-precipitates having the core of γ' being completely covered with γ'' . The η phase was identified at the grain boundary and found to be accompanied by a serrated grain boundary and denuded zone. The fine overlaid γ' - γ'' co-precipitates and the fine γ'' phase formed at the double-aging, whereas the relatively large cuboidal γ' - γ'' co-precipitates, large γ' phase and inter-granular η phase formed at the stabilizing treatment below 1113 K.

(Received March 14, 1996)

Keywords: nickel iron base superalloy, Alloy 706, precipitation, transmission electron microscopy, heat treatment, gamma prime, gamma double prime, co-precipitate, eta phase

I. 緒 言

代表的な鍛造型超合金である Fe 基超合金 A286 や Ni 基超合金 Alloy 718 は、オーステナイト(γ)マトリクス中に微細な γ' 相 ($L1_2$, FCC like) や γ'' 相 (DO_{22} , BCT like) を整合析出させることにより、極低温および高温環境においても安定な組織と高い強度を有している⁽¹⁾。Alloy 706 とは Alloy 718 の改良合金であり、Ni, Cr および Nb を低減して Ti および Fe を増量しさらに Mo を無添加とすることにより、偏析性を低減し、優れた熱間加工性や機械加工性を特徴とする比較的新しい合金である⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。特に大型鋼塊の製造に適していることから、大型発電機部材として有望視されている⁽⁵⁾。

Alloy 706 も析出強化型合金であると考えられているが、この合金に出現する析出相については未だに不明確な部分が多い。例えば粒内に生じる強化析出相としては γ' 相⁽²⁾⁽³⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾、 γ'' 相⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾、 γ' 相と γ'' 相との同時析出⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁵⁾ などの報告例がある。さらに、Alloy 706 では溶体化処理と

時効処理との間に安定化処理 (Stabilizing Treatment) と称される中間的な熱処理が施される場合があり⁽¹⁶⁾、この処理により粒界に析出物が生じると言われている。しかし、この粒界析出物も η 相あるいは δ 相と報告されており⁽²⁾⁻⁽¹⁵⁾、そのどちらであるかは明確にされていない。これら析出挙動における不明確さは、この合金の強化機構を理解する上で大きな妨げとなっている。

そこで、本研究では Alloy 706 の析出挙動を透過型電子顕微鏡を用いて詳細に調査した。その結果、この合金に出現する粒内および粒界析出相を同定し、さらに熱処理と析出挙動との対応を明らかにしたので報告する。

II. 実験方法

実験に供した Alloy 706 の化学成分を Table 1 に示す。供試材は真空誘導溶解炉 (VIM) にて溶製した鑄造電極をエレクトロスラグ溶解炉 (ESR) にて再溶解し、均質拡散処理を施した後に鍛造を行い、大型タービンディスクとした鍛造材の一部より採取した。

試験材には 1253 K で 3 h の溶体化処理を行った後に、連

[†] 現在: (株)日本製鋼所室蘭研究所

Table 1 Chemical composition of Alloy 706.

(at%)

Ni	Fe	Cr	Al	Ti	Nb	B	C	N	Si	Mn	P	S
40.70	37.79	17.12	0.55	1.83	1.81	0.0179	0.0379	0.0187	0.1013	0.0207	0.0055	0.0009

続的に 1173, 1143, 1113, 1083, 1053 K の 5 条件で 1.5 h の安定化処理を施し、空冷した。比較のために、安定化処理を行わず溶体化処理のみを施した試験材も作製した。その後、すべての試験材に 993 K で 8 h, 893 K で 8 h の二段時効処理を施した後、炉冷した。

所定の熱処理を施した各々の試験材について、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。TEM 観察用試料は電解研磨法により作製し、粒内析出相の観察には 10% 硫酸エタノール溶液、粒界析出相の観察には 5% 過塩素酸酢酸溶液を用いた。使用した電子顕微鏡は日本電子(株)社製 JEM-2010 であり、加速電圧 200 kV にて観察を行った。微細な析出物の同定には微小ビーム(ビーム径; 0.5~5 nm)による電子回折およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)を利用した。なお、特に微小ビームを用いた電子回折像を記録する場合などには、通常の湿式写真の他に CCD カメラ(Gatan 社製 Slow Scan CCD System)によるデジタル記録を利用した。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. Alloy 706 に出現する粒内析出相

1083 および 1113 K 安定化処理の後に時効処理を施した

Fig. 1 TEM micrograph and selected area diffraction pattern of Alloy 706 stabilized at 1083 K and aged.

Alloy 706 の粒内には、本研究で観察されたすべての粒内析出相が出現した。Fig. 1 に典型的な TEM 像を示すが、粒内には形状および寸法の異なる複数の析出物が存在し、制限視野回折像には γ' 相あるいは γ'' 相の存在を示す規則格子反射が明瞭に認められる。

そこで、微小ビーム法により各々の析出物の同定を行ったところ、粒内には次の 4 種類の析出相が存在した。Fig. 1 中の a は単相の γ' 相であり、大きさは数 100 nm 程度と粒内析出相としては比較的粗大であった。その組成はほぼ Ni : (Ti+Nb+Al)=3 : 1 であり、 γ' 相の Al サイトに置換している元素は Ti, Al, Nb の順に多かった。また、Fig. 1 中の b は γ'' 相であり、大きさは数 nm 程度と非常に微細であった。その組成はほぼ Ni : (Ti+Nb)=3 : 1 であり、 γ'' 相の Nb サイトに置換している元素は Nb の方が Ti よりも多かった。これらの組成は従来の報告と同様の傾向にある⁽¹⁾。さらに、Fig. 1 中に示す c および d は、Alloy 706 に関する従来の報告では例のない γ' - γ'' 共析出相であることが判明した。

Fig. 1 中に c で示した析出物の高分解能像を Fig. 2 に示すが、この析出物は複合構造を有することがわかる。大きさ

Fig. 2 High resolution image of the precipitate designated C in Fig. 1.

は数十 nm 程度と比較的粗大であり、最小でも約 25 nm であった。Fig. 3 には Fig. 2 に示した各部分の電子回折像を示すが、中心部分(a)は γ' 相、周辺部分(bおよびc)は γ'' 相に対応する規則格子反射が認められ、a, b, c の比較から周囲の γ'' 相は中心部の γ' 相に対して Fig. 4 に模式的に示すような特定の方位関係にあることがわかる。また、c の形態の共析出相を複数の方向から観察しても周辺には同様に γ'' 相が存在していたことから、実際には Fig. 2 上で中心部の γ' 相の上下にも薄い γ'' 相が存在していると推定される。しか

Fig. 3 Micro-beam diffraction patterns at the locations shown in Fig. 2.

Fig. 4 Schematic diagram of the cuboidal γ' - γ'' co-precipitates in Alloy 706.

し、前述のような方位関係にある場合には c 軸方向に重なっている γ'' 相と γ' 相とはほぼ同一の結晶構造となるために、中心部分では γ' 相に対応する規則格子反射のみが観察されることが考えられる。Fig. 5 にはこの共析出相の各部分の EDS 分析結果を示すが、中心部には Ni, Ti, Nb, Al, 周辺部には Ni, Ti, Nb のピークが観察された。いずれの場合にも、Ni と Ti+Nb(+Al) との比はほぼ 3 : 1 であり、また、Ti と Nb との比較では中心部は Ti リッチであるのに対して周辺部は Nb リッチであった。この結果は前述した単相の場合の分析結果と一致した。したがって、Alloy 706 では γ' 相の Al サイトには多量の Ti や Nb (特に Ti) が置換しており、 γ'' 相の Nb サイトには Ti が置換していると推測される。以上述べた結果から、この析出物は中心部が立方体状の γ' 相で

Fig. 5 Micro-beam EDS spectra at the locations shown in Fig. 2.

Fig. 6 High resolution image of the precipitate designated D in Fig. 1.

あり、その周囲を γ'' 相の層で被覆したような二重立方体型共析出相であると同定した。

一方、Fig. 1 中に示す d の高分解能像および各部分の電子回折像を、各々 Figs. 6, 7 に示す。二重立方体型共析出相と同様に中心部分は γ' 相、周辺部分は γ'' 相に対応する規則格子反射が認められ、周囲の γ'' 相は中心部の γ' 相に対して特定の方角関係にあった。なお、この γ'' 相は γ' 相の片側のみに認められる場合もあった。この共析出相は最大でも十数 nm 程度であり多くは数 nm 程度と非常に微細であったために、詳細な形状や組成を明確にすることはできなかったが、Fig. 8 に示すように中心部が γ' 相であり、両側あるいは片側に γ'' 相が積層している積層型の構造を持っていると推定される。

Ni 基合金における γ' 相と γ'' 相との共析出相の出現は、Alloy 706 の開発母体である Alloy 718 についてはその組成改良の過程において幾つかの報告例⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁴⁾がある。本研究で見出した二重立方体型共析出相はそれらの報告で“compact morphology”と呼ばれる共析出相に、積層型共析出相は“non-compact morphology”に対応すると考えられる。それらの報告によれば、このような共析出相は $(\text{Al}+\text{Ti})/\text{Nb}$ 比が高くなるように組成改良した場合に出現するとされている。実際、Alloy 706 の組成は偏析特性と加工性に注目して改良した結果、結果的には Alloy 718 と比較して $(\text{Al}+\text{Ti})/\text{Nb}$ 比が高くなっているため、これらの共析出相の出現は十分に予想できる。しかし、Fig. 9 に示すように Alloy 718

Fig. 7 Micro-beam diffraction patterns at the locations shown in Fig. 6.

Fig. 8 Schematic diagram of the overlaid γ' - γ'' co-precipitate in Alloy 706.

Fig. 9 A compositional diagram for the γ' - γ'' co-precipitate proposed for Alloy 718.

の場合に共析出相が出現するとされている領域⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾⁽²²⁾からはかなり逸脱している。したがって、共析出相の出現にはマトリックスの組成も影響していることを示唆している。

また、共析出相の出現は最初に γ' 相が発生し、引き続きその γ' 相を核として γ'' 相が整合関係を保ちつつ成長するといった過程を経ると言われている⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁴⁾。したがって、TTP 図上で γ' 相析出領域の方が γ'' 相析出領域よりも短時間側にシフトしていることが必要である。しかし、Alloy 706 に関する TTP 図は幾つか提出されているものの⁽²⁾⁽³⁾⁽¹⁴⁾、 γ' 相と γ'' 相との領域は未だに不明瞭である。この共析出相の出現機構については、今後さらに詳細な検討が必要である。

2. 粒界の TEM 観察結果

次に、同様の手法を用いて粒界に生じる析出物の同定を行った。粒界析出物は 1173, 1143 K で安定化処理を施した試料には認められず、1113 K 以下で処理した場合に観察された。典型例として、1083 K で安定化処理を施した試料の粒界付近の TEM 像を Fig. 10 に示す。微小ビームによる電子回折の結果、この析出物は Ni_3Ti 型構造 (η 相: DO_{24} , HCP like) を有していた。EDS による組成分析結果を Fig. 11(a) に示すが、Ni, Ti, Nb のピークが認められた。Ni と Ti+Nb との比はほぼ 3:1 であり、Nb は Ti サイトに置換していると考えられる。

また、Fig. 10 に示す粒界近傍の制限視野電子回折像から、 η 相とマトリックスの γ 相とは $[011]_{\gamma} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\eta}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (0001)_{\eta}$ で示す特定の結晶学的方位関係にあった。この結果は A286 や Alloy 706 に関する従来の報告⁽¹⁾⁽⁸⁾⁽¹³⁾と一致しており、 γ 相と η 相とは擬整合関係にあることを示している。

Alloy 706 の粒界析出物として η 相の他に δ 相が出現するとの報告⁽²⁾⁻⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾もあるが、本研究における 100 例以上の観察で δ 相と同定された粒界析出物はなかった。初期

の報告では η 相と δ 相との区別に TEM 技術の限界を指摘する記述もあるため⁽²⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾, 本研究結果からは Alloy 706 中の粒界析出物は η 相が優勢であると結論できる。

また, 1113, 1083 K で安定化処理した試料の場合には, 少数ではあるが γ' 相と同定された粒界析出物もあった。したがって, A286 と同様に⁽¹⁾ η 相の生成は $\gamma \rightarrow \gamma' \rightarrow \eta$ の過程

を経ていることが示唆される。また, Fig. 10 に示すように η 相が析出している周辺部の粒界は湾曲していたが, これはこのような η 相の成長に伴う粒界移動に起因すると考えられる。

η 相の析出に伴うもう一つの現象として, Fig. 12 に示す

Fig. 10 TEM micrograph and selected area diffraction pattern of grain boundary for Alloy 706 stabilized at 1083 K and aged.

Fig. 11 EDS spectra at (a) η , (b) denuded zone and (c) the matrix.

Fig. 12 TEM micrographs near the grain boundary of Alloy 706 aged after the stabilization at (a) 1083 K and (b) 1053 K.

ような η 相近傍に生じる粒内析出物の無析出帯が挙げられる。同様の無析出帯は Alloy 718 における δ 相の析出に伴って生じるとの報告があり⁽²⁵⁾, η 相の生成に伴ってマトリクス中の Ti や Nb の量が減少するために形成され则认为られる。実際, Fig. 11 に示すようにこの無析出帯には Ti, Nb がほとんど存在していないことが確認された。また, Fig. 12 に示すように安定化処理温度が 1083 K の場合には無析出帯の幅は 10 nm 程度であるのに対して, 1053 K の場合には 100 nm 以上に拡大した。

3. 熱処理と析出相の出現状況との関係

以上述べた各析出物の出現状況と熱処理との相関を把握するために, 安定化処理後および時効処理後の試験材の比較を行った。まず, 安定化処理後(時効処理前)の TEM 観察の結果, 1173, 1143 K で処理を施した試料には粒内, 粒界ともに析出物は認められず, 安定化処理を施さない試料と比べて有意の差は認められなかった。これに対して, 1113 K 以下で安定化処理を施した試料では粒内に比較的大きな二重立方体型共析出相や γ' 相が出現した。Fig. 13 に示すように, これらの析出相は安定化処理温度が 1083 K の場合よりも 1053 K の方が多かった。

また, 1113 K 以下で安定化処理を施した試料では粒界に η 相が析出し, それに伴って粒界は湾曲した。さらに, この時点で既に無析出帯も形成されており, 特に 1053 K で安定化処理した場合には η 相の周囲には二重立方体型共析出相や γ' 相が全く存在しない領域が明瞭に認められた。これらの粒界における析出挙動も安定化処理温度が低いほど顕著となった。

次に, 時効処理後の TEM 観察の結果, 粒内には安定化処理後に観察された析出物に加えて微細な積層型共析出相や γ'' 相が観察された。したがって, 粒内の比較的大きな二重立方体型共析出相や γ' 相は 1113 K 以下の安定化処理時に出現

するのに対して, 微細な積層型共析出相や γ'' 相は時効処理時に出現する。

なお, 共析出相の構造が二重立方体型構造を採るか積層型構造を採るかは, γ'' 相の析出が開始するまでに析出している γ' 相の大きさに依存すると考えられる。Alloy 718 の場合にはその大きさが約 20 nm 以上であれば二重立方体型となると報告されており⁽¹²⁾, 本研究での観察結果と大略一致している。したがって, γ' 相の成長速度は時効処理時よりも安定化処理時の方が大きいと推定される。

積層型共析出相や γ'' 相のような微細な析出物はいずれの試料にも認められたが, 1053 K で安定化処理した後に時効

Fig. 14 Change in Vickers hardness with the stabilizing temperature of Alloy 706.

Fig. 13 TEM micrographs of Alloy 706 as stabilized at (a) 1083 K and (b) 1053 K.

処理を施した場合にはこれらの微細な析出物は極端に少なかった。Alloy 706 のような Ni-Fe 基合金では析出物、特に共析出物の抽出分離は非常に困難であるため、析出量を硬さ測定により推定することとした。時効処理前後の硬さの差は時効処理時に出現する微細析出物の量を反映していると考えられるからである。Fig. 14 にその結果を示すが、1053 K で安定化処理した場合には時効処理前後での硬さの差は非常に小さい。したがって、この場合の粒内の析出物は安定化処理時に析出する二重立方体型共析出相や γ' 相が優勢であり、時効処理時の析出はほとんど生じていないと推定される。

IV. 結 言

Alloy 706 の析出相を明らかにするために透過型電子顕微鏡を用いて詳細な観察を行ったところ、以下のような結論を得た。

(1) Alloy 706 の粒内には比較的粗大な γ' 相、微細な γ'' 相に加えて、従来の報告にはない 2 種類の γ' - γ'' 共析出相が出現した。一つは中心部が立方体状の γ' 相であり、その周囲を γ'' 相の層で被覆した二重立方体型共析出相であった。もう一つは中心部が γ' 相であり、両側あるいは片側に γ'' 相を伴った積層型構造であると推定された。

(2) Alloy 706 の粒界析出物は Ni_3Ti 型構造を持つ η 相であった。 η とマトリックスの γ 相とは $[011]_{\gamma}/[2\bar{1}\bar{1}0]_{\eta}$, $(11\bar{1})_{\gamma}/(0001)_{\eta}$ で示す特定の結晶学的方位関係にあった。また、 η 相の析出に伴って粒界は湾曲し、無析出帯が出現した。

(3) 粒内析出物の内、微細な積層型共析出相や γ'' 相は時効処理時に出現した。これに対して、二重立方体型共析出相や γ' 相は 1113 K 以下の安定化処理時に出現した。粒界の η 相の析出やそれに伴う粒界近傍の変化も、同様に 1113 K 以下の安定化処理時に生じた。

文 献

- (1) E. E. Brown and D. R. Muzyka: *Superalloys II*, Ed. by C. T. Sims *et al.*, John Wiley & Sons, New York, (1987), 165.
- (2) H. L. Eiselstein: ASM Tech. Rep., No. C70-9.5, (1970), 1.
- (3) H. L. Eiselstein: Met. Eng. Q., November, (1971), 20.
- (4) E. L. Raymond and D. A. Wells: *Proc. 2nd Int. Conf. on Superalloys —Processing*, Metals and Ceramics Information Center, Columbus, (1972), N-1.
- (5) P. W. Schilke, J. J. Pepe and R. C. Schwant: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, Ed. by E. A. Loria, TMS, Warrendale, (1994), 1.
- (6) J. H. Moll, G. N. Maniar and D. R. Muzyka: Met. Trans., 2(1971), 2143.
- (7) J. H. Moll, G. N. Maniar and D. R. Muzyka: *ibid.*, 2(1971), 2153.
- (8) L. Remy, J. Laniesse and H. Aubert: Mat. Sci. Eng., 38(1979), 227.
- (9) T. Takahashi, T. Ishiguro, K. Orita, J. Taira, T. Shibata and S. Nakata: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, Ed. by E. A. Loria, TMS, Warrendale, (1994), 557.
- (10) W. L. Bell, T. Lauritzen, E. S. Darlin and R. W. Warner: ASTM Spec. Tech. Publ., 611(1976), 353.
- (11) L. E. Thomas: US DOE Rep., No. HEDL-SA-2161, (1980).
- (12) E. R. Gilbert and B. A. Chin: ASTM Spec. Tech. Publ., 870(1985), 52.
- (13) W. J. S. Yang and B. J. Makenas: ASTM Spec. Tech. Publ., 870(1985), 127.
- (14) K. A. Heck: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, Ed. by E. A. Loria, TMS, Warrendale, (1994), 393.
- (15) G. W. Kuhlman, A. K. Chakrabarti, R. A. Beaumont, E. D. Seaton and J. F. Radavich: *ibid.*, 441.
- (16) Inconel 706: Undated brochure obtained from The International Nickel Company, (1974).
- (17) R. Cozar and A. Pineau: Met. Trans., 4(1973), 47.
- (18) J. P. Collier, A. O. Selius and J. K. Tien: *Proc. 6th Int. Symp. on Superalloys (Superalloys 1988)*, Ed. by D. N. Duhl *et al.*, The Metallurgical Society, Warrendale, (1988), 43.
- (19) E. Andrieu, R. Cozar and A. Pineau: *Proc. Int. Symp. on Superalloy 718-Metallurgy and Applications*, Ed. by E. A. Loria, TMS, Warrendale, (1989), 241.
- (20) E. Gou, F. Xu and E. A. Loria: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*, Ed. by E. A. Loria, TMS, Warrendale, (1991), 389.
- (21) E. Gou, F. Xu and E. A. Loria: *ibid.*, 397.
- (22) E. Andrieu, N. Wang, R. Molins and A. Pineau: *Proc. Int. Symp. on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, Ed. by E. A. Loria, TMS, Warrendale, (1994), 695.
- (23) X. Xie, Q. Liang, J. Dong, W. Meng and Z. Xu: *ibid.*, 711.
- (24) E. Gou, F. Xu and E. A. Loria: *ibid.*, 721.
- (25) S. Li, J. Zhuang, J. Yang, Q. Deng and J. Du: *ibid.*, 545.