研究

Ni 基焼結超合金に関する研究 (第3報)*

——組織に及ぼす熱処理の影響——

森 下 政 夫**, 興 石 房 樹**
永 井 宏***, 庄 司 啓一郎***

Masao Morishita, Fusaki Koshiishi, Hiroshi Nagai and Keiichiro Shoji: On the Sintered Ni-Base Superalloy (III)—Effect of Heat Treatment on the Structure.

Effect of heat treatment on the structure of Nickel-base superalloy IN-100 prepared by liquid phase sintering and swaging was investigated.

The results obtained were as follows:

- (1) It was ascertained that the exothermic reaction (1483–1408 K) found during equilibrium solidification is due to the precipitation of γ' , and this γ' phase can be dissolved in the same temperature range during heating (the sintered and swaged specimen).
- (2) Recrystallized grains in the specimen annealed at 1423 K were very fine, because coarse γ' particles remained. While growth of recrystallized grains was observed in the specimen annealed at 1473 K, because most of γ' particles dissolved.
- (3) The structure formed at grain boundary by incipient melting (1498–1523 K) during sintering process was absorbed into matrix by holding below 1498 K. While the structure changed its composition with holding time at 1513 K, and approached to the equilibrium structure which contained a Zr enriched phase.

(Received January 18, 1984)

1 結 言

前報において、Ni 基超耐熱合金 IN-100 合金粉末の焼結過程について検討したところ、incipient melting による液相によって焼結が急激に促進することを述べた。苛酷な条件で使用する本合金では、さらに加工等により、密度を大きくし、また、熱処理によって結晶粒度を調整することが必要である。しかしながら、本来鑄造合金である IN-100 の再結晶条件については不明な点が多い。本報では、incipient melting を利用して作製した IN-100 焼結体にスエーシング加工および熱処理を行い、再結晶挙動、液相部の組織変化などについて検討した。

II 実 験 方 法

原料粉末は前報¹⁾と同じく Table 1 に示した化学組成の IN-100 真空噴霧粉末 (Homogeneous Metals 社製) を用いた。まず、 γ' 相の固溶限を調べるため、この粉末を 1623 K まで加熱して、溶解し、室温まで徐冷後、所定の温度まで再加熱して、18 ks 保持後水焼入れした試料

の組織について検討した。

次に、熱処理による組織の変化の検討では、原料粉末を内径 8 mm ϕ のシリカチューブに充填、真空封入して、焼結過程における incipient melting の第 1 の液相 (1498 ~ 1523 K) が発生している^{1,2)} 温度、1513 K で 72.0 ks 焼結したものを、6 mm ϕ から 5-4 $\cdot$ 2-3 $\cdot$ 5 mm ϕ の順に、室温でスエーシングを行った。焼結後の組織、およびスエーシングを加えた後、種々の温度、時間で熱処理した試料の組織を、光学顕微鏡、SEM、TEM 観察、および EPMA 分析した。

光学顕微鏡、および SEM 観察のための腐食液には、マーブル試薬を用いた。TEM 観察用試料は、10%過塩素酸-エタノール溶液を用いて、ジェット研磨は 100 V、仕上研磨は 288 K、12 V で電解研磨し、作製した。結晶粒度の測定は切断法によった。

* 昭和58年11月本協会秋季大会にて発表、昭和59年1月18日受理

** 大阪大学大学院、〒565 吹田市山田丘2-1

*** 大阪大学工学部、〒565 吹田市山田丘2-1

Table 1 Chemical composition of prealloyed IN-100 powder. (mass%)

Cr	Co	Mo	Fe	Ti	Al	V	C	B	Zr	Si	N ₂	O ₂	Ni
12.38	18.52	3.53	0.225	4.26	4.90	0.70	0.068	0.017	0.058	0.089	0.0022	0.012	bal

Ⅲ 結果および考察

Ⅲ.1. γ' 相の固溶限について

Fig. 1 に、前報²⁾で示した IN-100 の平衡凝固過程の示差熱分析曲線を示す。ピーク P_1 および P_2 は、それぞれ初晶 γ , γ - γ' 共晶反応に対応し、ピーク P_3 は、Cr, Mo に富んだ残存する融液と共晶中の γ' 相が反応し、 γ 相が形成される反応に対応する。ピーク P_4 は、Cr, Mo および Zr の濃縮した残存する融液と共晶中の γ' 相が反応し、Zr の濃縮相と γ 相が形成される反応に対応する。これらの前報²⁾で検討した P_1, P_2, P_3, P_4 の4つのピークの他にピーク P_5 が終了した直後に、ピーク P_5 がみられ、今回は、この P_5 のピークについて検討するため、粉末を溶解し、室温まで徐冷したものを、 P_5 の反応が始まる 1483 K、および終了する 1408 K まで再加熱して、18 ks 保持後水焼入れした試料の組織を検討した。

Photo. 1 に、これらの試料の SEM 組織を示す。室温まで徐冷した状態では、(a) のように、粒界に γ - γ' 共晶がみられ、 γ 初晶の粒内には γ' 相が析出している。この試料を平衡凝固過程で P_5 の反応が終了する 1408 K まで再加熱、18 ks 保持後水焼入れした (b) では γ 初晶中に γ' 相が多量に残存している。一方、平衡凝固過程で P_5 の反応が始まる 1483 K まで再加熱、18 ks 保持後水焼入れした (c) では、 γ 初晶中に γ' 相が観察されない。したがって、平衡凝固過程でのピーク P_5 は、 γ' 相が γ 初晶中に析出する反応によるものであると考えられる。なお、(c) にみられる島状の組織は、 γ - γ' 共晶の形態が変化したものと思われるが、詳細については不明であるため、今後の検討が必要であると考えられる。

Ⅲ.2. 再結晶挙動について

まず、焼結体の組織、およびスエーピング後の組織に

Fig. 1 Differential thermal analysis thermogram of IN-100 corresponding to equilibrium solidification.

ついて述べる。Photo. 2 (a) に、焼結過程における incipient melting の第1の液相 (1498~1523 K) が発生している^{1,2)} 1513 K で 72.0 ks 焼結した試料、(b) (c) には、焼結後スエーピングしたもの、(d) には、それを 1173 K で 14.4 ks 保持した試料断面の光学顕微鏡組織を示す。(a) では、72.0 ks の焼結により、最初微量に発生した液相は、矢印に示すような粒界部に集まっており、固相粒は成長している。(b) (c) では、スエーピングにより、空隙が押しつぶされている。(d) の組織は、回復状態にあるもので、焼結後の結晶粒および矢印に示すように液相部が加工方向に引き伸ばされていることがわかる。

次に、 γ' 相が固溶していくと考えられるピーク P_5 の温度範囲 (1408~1483 K) の各温度で 14.4 ks 保持し、再結晶挙動について検討した。Fig. 2 に、それらの試料の結晶粒度を示す。1423 K では 13 μm と微細であるが、50 K の温度差で結晶粒度が大きくなり、1473 K では 67 μm となった。また 1423 K 以下では、光学顕微鏡によ

Photo. 1 SEM photographs of IN-100: (a) as slowly solidified; (b) heated at 1408 K for 18.0 ks; (c) heated at 1483 K for 18.0 ks.

Fig. 2 Effect of solution temperature on grain growth of IN-100 during annealing for 14.4 ks.

Fig. 3 Effect of solution time on grain growth of IN-100 during annealing at 1423 K and 1473 K.

る粒度測定が困難であった。

Fig. 3 に 1423 K と 1473 K で種々の時間保持した試料の結晶粒度の変化を示す。1423 K で保持した場合、13 μm 程度の微細粒のままであり、1473 K で保持した場合と顕著な差がみられた。

これらのうち、1423 K と 1473 K で、それぞれ 14.4 ks 保持した試料の光学顕微鏡写真を Photo. 3 に示す。1423 K で保持した試料 (a) の場合、光学顕微鏡で観察

Photo. 2 Optical micrographs of IN-100: (a) as sintered at 1513 K for 72.0 ks; (b) and (c) swaged; (d) annealed at 1173 K for 14.4 ks.

Photo. 3 Optical micrographs of IN-100 annealed at (a) 1423 K and (b) 1473 K for 14.4 ks.

できるほどに凝集、粗大化した γ' 相が多量に残存し、再結晶粒は非常に微細である。一方、1473 K で保持した試料 (b) では、大部分の γ' 相が固溶し、再結晶粒の成長が認められた。(a) (b) 共に、焼結時の液相部は観察されず、基底に吸収されたものと考えられる。(a) の微細粒組織となる原因を詳細に調べるため、TEM 観察を行った。

Photo. 4 TEM photograph of IN-100 annealed at 1423 K for 14.4 ks.

Photo. 4 は, 1423 K で 14.4 ks 保持した試料の TEM 写真である。明瞭な粒界が観察され, 再結晶は完了していると考えられる。また, 矢印 4A に示すように, 粒内には凝集, 粗大化した γ' 相がみられ, これらの γ' 相粒子間の平均間隔は, $0.7 \sim 1.5 \mu\text{m}$ に広がっている。

合金中に析出相あるいは分散粒子がある場合, 直径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な粒子は再結晶を遅くする³⁾。しかしながら, 成長可能な再結晶核の臨界直径は, $0.015 \sim 0.2 \mu\text{m}$ といわれており⁴⁾, 分散粒子が $1 \mu\text{m}$ 以下でもその粒子数が少なくても粒子間隔が再結晶核の臨界直径よりも広くなれば, 再結晶が行われる³⁾。

Photo. 4 において, 矢印 4A に示すように, γ' 相は凝集, 粗大化しているが, $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 程度である。しかしながら, これらの γ' 相の粒子間隔は $0.7 \sim 1.5 \mu\text{m}$ に広がり, γ' 相は残存するものの, 再結晶が行われると考えられる。生じた再結晶粒は, これらの γ' 相に固着され, 微細なものとなる。また, 粒界を固着した γ' 相は粒内のものよりも成長速度が大きく, その結果, 矢印 4B, 4C に示すように $1.2 \sim 3 \mu\text{m}$ のものもみられる。

以上より, 1423 K では, 凝集, 粗大化した γ' 相が残存するため, 微細粒組織になり, 一方, 1473 K のように大部分の γ' 相が固溶する温度では, 再結晶粒の成長が起こることが明らかとなった。

III. 3. incipient melting による液相部の組織変化について

Photo. 2 (a) に示した 焼結時の incipient melting の第 1 の液相発生反応 ($1498 \sim 1523 \text{ K}$)^{1,2)} によって形成された液相部は, 液相発生温度よりもそれぞれ 75 K および 25 K 低い温度で保持した Photo. 3 (b) (c) に観察されないで, 基底に吸収されたものと考えられる。

前報²⁾ で述べたように, 焼結過程における incipient melting の第 1 の反応が生じている 1513 K で 3.6 ks 保持した場合, 粒界における液相の凝固した部分には, γ' 相と γ 相が形成された。一方, 平衡凝固過程の場合, 1513 K では, Zr の濃縮相と γ 相が形成される凝固反応が起こっており, 焼結過程と平衡凝固過程とでは, 差異が認められた, この差異は, 真空噴霧によって急冷により製造された合金粉末の場合, Zr は基底に均質に分布するので, 粒界部に Zr の濃縮相がみられないものと考えた²⁾。すなわち, 焼結過程における incipient melting の第 1 の液相は, 平衡反応により生じたものではないと考えられるため, 第 1 の液相が生じている 1513 K で種々の時間保持し, 液相部の組織を EPMA 観察した。

Photo. 5 に, 1513 K で 25.2 ks, 72.0 ks, 1.73 Ms の各時間保持した試料の粒界部の EPMA 写真を示す。25.2 ks 保持した (a) では, 前報の 3.6 ks 保持したものと同じく, 矢印 5A で示すように, 黒色塊状の γ' 相およびその周囲の白くみえる γ 相からなる $\gamma-\gamma'$ 共晶のような組織が形成された。しかしながら 3.6 ks 保持した場合と異なり, 矢印 5B で示す部分に, Cr および Mo の濃縮相が形成された。

72.0 ks 保持した (b) では, (a) と同様に矢印 5C で示す部分には, Cr および Mo の濃縮相が形成された。また, 矢印 5D で示すような部分が形成され, γ 相であることがわかった。

1.73 Ms 保持した (c) では, 矢印 5E で示す白い相, および矢印 5F で示す灰色の相がみられ, 白い相は γ 相で, 灰色の相は, Zr の X 線像 (d) により, Zr を含んでいることが認められ, 平衡凝固の組織に近づいた。

これらの矢印 5B, 5C に示す Cr および Mo の濃縮

Photo. 5 Electron probe micrographs of IN-100 sintered at 1513 K for (a) 25.2 ks, (b) 72.0 ks and (c) 1.73 Ms. (d) Zr $L\alpha$ image of (c).

Table 2 Result of EPMA for IN-100 sintered at 1513 K for various times. (at%)

Phase	Ni	Cr	Co	Ti	Al	Mo	Zr	Si
5B	9.25	51.53	7.76	3.40	—	27.37	0.69	—
5C	6.01	47.47	7.05	8.21	—	30.70	0.56	—
5D	42.97	19.96	18.05	6.23	5.64	6.06	0.06	—
5E	46.83	15.44	18.46	5.63	5.37	3.15	—	5.11
5F	44.73	6.11	14.24	11.26	1.09	1.72	2.45	18.39

相, 5 D, 5 E に示す γ 相, 5 F に示す Zr を含む相の分析結果を Table 2 に一括して示した.

以上より, 焼結過程における incipient melting の第 1 の液相から生じた組織は, 液相発生温度よりも低い温度で保持した場合には, 基地に吸収され, また, 液相が発生している温度で保持した場合には, 保持時間と共に変化し, 1.73 Ms の保持によって Zr を含む相が形成され, 平衡凝固の組織に近づくことがわかった. なお, 液相発生温度よりもかなり低い温度での 1173 K で 14.4 ks 保持した Photo. 2 (d) の場合には, 液相部が残存しているが, これは 1173 K では液相部が基地に吸収される速度が小さいためと考えられる.

IV 結 言

incipient melting を利用して作製した Ni 基超耐熱合金 IN-100 焼結体にスエーピング加工および熱処理を行い, 再結晶挙動, 液相部の組織変化について検討し, 次の結果を得た.

(1) 平衡凝固過程の示差熱分析曲線において, P_1 , P_2 , P_3 , P_4 の各凝固反応に対応するピークの終了後にみられ

るピーク P_5 (1483~1408 K) は, γ' 相の析出反応によるものであることを確認した.

(2) スエーピングした焼結体を, ピーク P_5 の温度範囲で溶体化処理を行った結果, 1423 K で保持した場合, 凝集, 粗大化した γ' 相が残存するため, 生じた再結晶粒は微細であった. 一方, 1473 K で保持した場合, 大部分の γ' 相が固溶するため, 再結晶粒の成長が認められた.

(3) 焼結過程における incipient melting による液相発生反応 (1498~1523 K) によって形成される組織は, 1498 K 以下で保持することにより, 基地に吸収された. また, 1513 K で保持した場合には, この組織は, 保持時間と共に変化し, 1.73 Ms の保持によって Zr を含む相が形成され平衡凝固で形成される組織に近づいた.

文 献

- 1) 森下, 永井, 庄司: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 25.
- 2) 森下, 永井, 庄司: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 141.
- 3) 渡辺, 佐藤, 依田: 日本金属学会誌, **32** (1968), 1177.
- 4) K. Detert and J. Ziebs: Trans. AIME, **233** (1965), 51.