Ni 基焼結超合金に関する研究 (第 4 報)

——再結晶およびクリープに伴う γ' 相の形態変化——*森 下 政 夫**, 奥 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 (IV)—Morphology Change of γ' Precipitates during Recrystallization and Creep.Morphology change of γ' precipitates in nickel-base superalloy IN-100 prepared by liquid phase sintering and swaging was investigated during recrystallization and creep (1323 K, 66.6 MPa).

The results obtained were as follows:

(1) In the swaged specimens, large-sized and cellular γ' precipitates appeared behind the migrating boundary of recrystallized grains in a similar manner as that in discontinuous precipitation. On the other hand, uniform and fine γ' precipitates appeared in the strain-free specimens subjected to solution treatment after swaging.(2) The large and cellular γ' precipitated at grain boundaries parallel to the tensile stress axis during creep. However, this orientation became indistinct with decreasing γ -grain size.

(Received September 13, 1984)

I 緒 言

前報¹⁾において, incipient melting[†]による液相焼結とスエーピングにより作製した Ni 基超耐熱合金 IN-100 について, γ' 相が固溶開始する 1423 K から 1473 K における γ 再結晶粒の粒度を検討した。さらに低温側の γ' 相存在下での再結晶挙動について調べたところ, 再結晶粒の成長に伴い γ' 相の形態が変化することが見出され, また, クリープ中の粒界移動に伴っても同様の形態の変化が生じることが観察されたので本報で報告する。粉末冶金法により IN-100 など多量に γ' 相を含む合金を製造する場合, γ' 相存在下で γ 粒の粗粒化を抑制しつつ押し出し加工, 超塑性加工することが多く²⁾, 本報でとりあげた γ' 相の形態変化はこれらの加工法とも関係し重要であると考えられる。

II 実験方法

原料粉末には, 前報^{1,3,4)}と同じく IN-100 真空噴霧粉末 (Homogeneous Metals 社製, $-149\mu\text{m}$) を用いた。この粉末を $37\mu\text{m}$ 以下の粒度にふるい分けたものをアルミナチューブに充填した後, シリカチューブに $1.3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ で真空封入し, incipient melting の生じている 1513 K^{1,3,4)} で 3.6 ks 焼結を行い, 空冷した。得られた

焼結体 (密度比97%) を $\phi 6\text{mm}$ から $\phi 3.5\text{mm}$ にスエーピングした。スエーピング後, 種々の温度, 時間に保持後空冷し, スエーピングによる加工歪を受けた試料の再結晶に伴う γ' 相の析出挙動を光学顕微鏡, SEM 観察により調べた。次に, 加工歪を与えない場合の析出挙動をみるために, スエーピングした後, 1473 K で 14.4 ks 溶体化処理後空冷したのものについても同様の検討を行った。硬さの測定は 0.5 kg の荷重を用い, マイクロビッカース硬さ計によって行った。

次にクリープ試験について述べる。クリープ試験用試料は, 上述のように $\phi 6\text{mm}$ から $\phi 3.5\text{mm}$ にスエーピングした丸棒を研削により平行部の長さおよび直径を, それぞれ 10 mm および $\phi 1.5\text{mm}$ にしたものを用いた。試片の結晶粒度は, Table 1 に示したように, 原料粉末の粒度, 焼結時間, 熱処理時間によって, それぞれ 62 μm , 32 μm , 18 μm に調整した。クリープ試験は, 大気中 1323 K で荷重 66.6 MPa で行った。

組織観察のための腐食液はマーブル試薬を用いた。また再結晶粒の粒径は, 各試料について SEM 視野中最大

* 昭和59年5月本協会春季大会にて発表, 昭和59年9月13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。

† 初期融解

Table 1 Conditions of sintering and heat treatment of specimens used for creep tests.

Specimen	Particle size of powder	Sintering condition	Solution treatment	Aging	Grain size
A	-149 μm	1513 K, 72 ks	1473 K, 14.4 ks	923 K, 86.4 ks 1033 K, 28.8 ks	62 μm
B	-37 μm	1513 K, 3.6 ks	1473 K, 14.4 ks	"	32 μm
C	-37 μm	1513 K, 3.6 ks	1393 K, 3.6 ks 1473 K, 210 s	"	18 μm

のものを選び切断法により測定した。再結晶粒の面積占有率は点数法により求めた。

III 実験結果

III-1 再結晶に伴う γ' 相の形態変化

Fig. 1 に、スエーシングした試料およびスエーシング後溶体化処理した試料を 823 K から 1473 K までの各温度で 14.4 ks 加熱したことによる硬さ変化を示す。スエーシング試料は 823 K の加熱で γ' 相の析出により、わずかに時効硬化した後に軟化が始まり、1323 K で軟化が完了した。溶体化処理試料は 973 K より γ' 相の析出による硬さの上昇が現われ、1073 K で最大となった後、過時効軟化している。スエーシングした試料およびスエーシング後溶体化処理した試料の両者とも 1323 K より 1473 K で加熱した場合の方がわずかに硬さが高くなっているが、これは 1473 K の場合、一旦固溶した γ' 相が冷却過程で均一微細に析出するためであると考えられる。

Photo. 1 に、1223 K, 1273 K, 1323 K の各温度で加熱したスエーシング試料および溶体化処理試料断面の SEM 写真を示す。(a) はスエーシング後 1223 K で加熱した場合の結晶粒界に沿って発生した再結晶粒を示すもので、矢印の方向に未再結晶領域を蚕食しつつ成長しているように観察される。 γ' 相の析出状態に注目すると、未再結晶領域では γ' 相は均一微細に析出しているのに対し、再結晶粒中の γ' 相は粗大な棒状となっており、

Fig. 1 Hardness/holding-temperature curves of swaged specimens and solution treated specimens.

γ と γ' のパーライト状の組織を示している。1273 K および 1323 K で加熱した組織を (b) (c) に示す。再結晶粒中には、1223 K と同様に、粗大な棒状の γ' 相が析出している。(a) (b) (c) のそれぞれにおいて、再結晶粒は γ' 相を固溶しながら成長し、再結晶粒中に γ' 相を粗大に再析出させているように観察される。このような結晶粒界にパーライト状の層状組織を生じ、それが粒内に広がって行く析出形態は、一般に不連続析出と呼ばれる析出形態に類似したものであると思われる。一方、溶体化処理試料を 1223 K, 1273 K, 1323 K の各温度で保持したものの組織を、それぞれ (d), (e), (f) に示す。1223 K (d) および 1273 K (e) では球状、1323 K (f) では立方体状の γ' 相が全面析出しており、加工歪を与えたまま加熱した場合の再結晶粒中にみられる γ' 相の析出形態と明確な差異が認められた。

Photo. 1 SEM photographs of specimens held at 1223 K, 1273 K and 1323 K for 14.4 ks. (a) (b) (c) swaged. (d) (e) (f) solution treated.

Fig. 2 Effect of holding time on grain growth of specimen.

再結晶粒中に上記のような粗大な γ' 相の析出が起こることは、焼結 Astroloy のネックレス再結晶組織中⁵⁾など⁶⁻⁹⁾にも観察されている。しかしながら、このような γ' 相の析出を伴う再結晶粒の成長速度や、 γ' 相が析出して層になった間隔などについては従来報告されていないので、次にこれらの点について検討した。

Fig. 2 (a) (b) に、スエーピング試料を 1173 K から 1373 K までの 50 K 間隔の各温度で種々の時間保持した場合の、再結晶粒の粒径を示す。各温度において再結晶粒は保持時間と共に成長している。また温度が上昇すると共に、再結晶粒は短時間で成長し、成長が停滞するまでの時間も短くなっている。各曲線において、成長が停滞するまでの短時間側では、再結晶粒径と保持時間との間に直線関係が成り立つとみられるので、この直線の傾きから、成長しつつある再結晶粒の成長速度を算出した。なお、1173 K で保持した場合は、保持時間内で再結晶粒の成長に停滞が現れなかった。

Table 2 に、算出した再結晶粒の成長速度と γ' 相が析出して層になった間隔を示す。高温になるほど成長速度は大きくなっている。また、Fig. 2 (a) (b) において、直線関係の成り立っている時間範囲では、各温度における再結晶粒中の γ' 相が析出して層になった間隔は一定であったので、各温度における棒状 γ' 相の層間隔も Table 2 に合わせて示す。層間隔は不連続析出に関する Turnbull ら¹⁰⁾の方法に準じて測定した。層間隔も高温になるほど大きくなっているが、不連続析出の場合も析出相の層間隔は高温になるほど大きくなることが知られており¹¹⁾、この点においても類似していることがわかった。

Table 2 Measured grain growth velocity, G and interlamellar spacing, l in recrystallization.

Temperature (K)	G ($\mu\text{m/s}$)	l (μm)
1173	5.56×10^{-5}	0.42
1223	7.87×10^{-5}	0.52
1273	4.65×10^{-3}	0.61
1323	6.94×10^{-2}	0.78
1373	0.20	0.96

Fig. 3 Change in area fraction of recrystallized grain in specimen.

Fig. 3 (a) (b) に、スエーピング試料を 1173 K から 1373 K までの 50 K 間隔の各温度で種々の時間保持した場合の、再結晶粒の面積占有率を示す。1223 K, 1273 K, 1323 K, 1373 K のそれぞれの温度において、180 ks, 72 ks, 5 ks, 2.4 ks の時間でほぼ全面が再結晶粒に置き換わった。1173 K の場合、測定時間内では全面が再結晶するには至らなかった。Fig. 2 に示した各曲線において、再結晶粒の成長が停滞するまでの時間は、これらほぼ全面が再結晶粒に置き換わるまでの時間に一致しており、再結晶粒が全面を埋めつくすと、成長は停滞するようであった。1173 K の場合、全面が再結晶するには至らなかったため、前述のように再結晶粒の成長に停滞がみられなかったと考えられる。

III-2 クリープに伴う γ' 相の形態変化

Table 3 に 62, 32, 18 μm の各結晶粒径の試料について、試験温度 1323 K, 荷重 66.6 MPa で行ったクリープ試験の結果を示す。破断時間は、結晶粒度に依存し、粒径の小さなものほど短時間で破断している。一方、伸びは、粒径の小さな試料の方が大きくなっている。

Photo. 2 に、これらの各結晶粒径の試料について、クリープ試験後の断面を観察した SEM 写真を示す。粒径 62 μm の試料 (a) では、引張方向と平行な粒界には、 γ' 相が凝集、粗大化しており、垂直な粒界には、 γ' 相が希薄な領域がみられた。粒径 32 μm の試料 (b) にも、同様に引張方向と平行な粒界には γ' 相が凝集し、垂直な粒界には希薄な領域がみられた。この γ' 相が凝集した粒界に注目すると、 γ' 相は層状に並んでおり、再結晶粒の成長に伴う析出形態と類似しているように観察される。

Table 3 Time and elongation to rupture for specimens at 1323 K. (66.6 MPa)

Specimen	Grain size (μm)	Rupture time (ks)	Elongation (%)
A	62	30.5	12.9
B	32	26.5	17.1
C	18	7.9	34.9

Photo. 2 SEM photographs of specimens after creep rupture.

一方、粒径 $18\mu\text{m}$ の試料 (c) の場合も、 γ' 相の凝集した領域と希薄な領域が認められた。しかしながら、 $18\mu\text{m}$ の試料の場合、 γ' 相の凝集、粗大化した領域と希薄な領域が、方向性をもって出現することは、 $62\mu\text{m}$ 、 $32\mu\text{m}$ の試料の場合のように明瞭には認められなかった。

IV 考 察

Photo. 1 に示したように、スエージング後溶体化処理した試料では、加熱により γ' 相は均一微細に全面析出した。しかしながら、スエージングによる加工歪のある試料を加熱し、再結晶が起こる場合は、再結晶粒は未再結晶領域の γ' 相を固溶しながら成長し、再結晶粒中に γ' 相を粗大に再析出させているように観察され、これが不連続析出に類似した析出形態であることは上に述べた。

不連続析出の場合は、過飽和度が高いほど¹²⁾、また溶媒原子と溶質原子の原子半径差が大きいほど¹³⁾不連続析出が生じやすいことなどから、連続析出によって生じた析出相によってマトリックスに歪を生じ、このために生じたエネルギーを解放するために粒界に歪のないマトリックスをもつ不連続析出の領域が生成される¹⁴⁾といわれている。

本研究の再結晶に伴う粗大な γ' 相の場合、次のような機構によって形成されると考えられる。溶体化処理により加工歪のない状態では、 γ' 相は均一微細に連続析出しマトリックスと整合界面を形成することができる。しかしながら、加工歪がある状態では、 γ' 相は整合歪をもつ界面が多い状態よりも、 γ' 相は粗大化することによって、整合界面を減少させ、歪エネルギーを緩和すると考えられる。

また、Photo. 2 に示したようにクリープ試験後の試料の粒界にも粗大な γ' 相が層状に析出しており、この層状の γ' 相は、 $62\mu\text{m}$ および $32\mu\text{m}$ の結晶粒径の試料では、引張方向と平行な粒界に析出しており、引張方向と垂直な粒界には γ' 相が希薄な領域がみられた。結晶粒径が $18\mu\text{m}$ の試料では、 γ' 相が層状に析出した領域と

希薄な領域が、 $62\mu\text{m}$ および $32\mu\text{m}$ の試料と比較すると応力軸に対する方向性が少ないように観察された。まず粒径が $62\mu\text{m}$ および $32\mu\text{m}$ の試料の組織に関し、Tien ら¹⁵⁾も Ni 基超合金のクリープ中に同様の組織を観察しており、次のように生因を推定している。引張軸に平行な粒界の Ni, Cr が応力の影響を受け、Nabarro-Herring クリープにより垂直な粒界に拡散し、結晶粒は引張方向に伸長すると共に、垂直な粒界では、Ni, Cr リッチとなり、 γ' 相が希薄な領域が形成される。一方、平行な粒界では、Ni, Cr の濃度低下により、Al, Ti リッチとなり、凝集粗大化した γ' 相が形成されるとしている。しかしながら、Tien らは、凝集粗大化した γ' 相の析出形態が層状となる原因については言及していない。そこで、

Fig. 4 Schematic representation of precipitation of cellular γ' .

Fig. 4 に示すようなモデルを考え, 析出形態が層状となる原因について検討した. 上述のように, 平行な粒界の Ni, Cr が応力の影響を受け, 垂直な粒界に拡散すると, 結晶粒は引張方向に伸長すると共に, 平行な粒界は, 図中矢印に示す方向に移動することになる. この粒界移動に伴い, 再結晶粒の成長に伴う析出に類似した析出形態をとり, γ' 相が層状に析出すると考えられる.

結晶粒径が $18\mu\text{m}$ の試料では, γ' 相が層状に粗大化した領域と希薄な領域の現れる方向性が少ないように観察されたが, この場合は細粒の影響が現れ, 結晶粒は応力軸に対して伸長すると同時に回転するため, 粒界移動の方向も複雑になり, γ' 相が層状に粗大化した領域と希薄な領域が現れる方向性が少なくなったものと考えられる.

V 結 言

液相焼結とスエーピングにより作製した Ni 基超耐熱合金 IN-100 の再結晶およびクリープ (1323 K , 66.6 MPa) 中の粒界移動に伴う γ' 相の形態変化について検討し, 次の結果を得た.

(1) スエーピングした試料を種々の温度で加熱すると, 再結晶粒の成長に伴い, 不連続析出に類似した粗大な層状の γ' 相が析出した. 一方, スエーピング後溶体化処理により歪をとった試料の場合は, 加熱により均一微細な γ' 相が析出した.

(2) クリープによって粒界に形成される粗大な層状 γ' 相は, 引張軸に対して平行な粒界に析出するが, 粒径が小になると, 方向性が不明瞭になった.

文 献

- 1) 森下, 興石, 永井, 庄司: 粉体および粉末冶金, **32**, (1985), 22.
- 2) G. H. Gessinger: *Powder Metallurgy of Superalloys*, Butterworth & Co., (1984), 112.
- 3) 森下, 永井, 庄司: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 25.
- 4) 森下, 永井, 庄司: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 141.
- 5) M. Jeandin, J. L. Kouthy and Y. Bienvenu: *High Temp. Alloy Gas Turbine*, (1982), 1029.
- 6) R. G. Menzies, G. J. Davies and J. W. Edington: *M et. Sci.*, (1981), 217.
- 7) M. Dahlen and L. Winberg: *Acta. Met.*, **28** (1980), 41.
- 8) K. Smidoda, W. Gottschalk and H. Gleiter: *Acta. Met.*, **26** (1978), 1833.
- 9) A. Porter and B. Ralph: *Journal Mat., Sci.*, **16** (1981), 707.
- 10) D. Turnbull and H. N. Treafits: *Trans. AIME*, **212** (1958), 33.
- 11) 須藤, 田村, 西澤: 金属組織学, 丸善, (1977), 143.
- 12) M. L. V. Gayler and W. E. Carrington: *J. Inst. Met.*, **73** (1947), 625.
- 13) H. Böhm: *Z. Metallk.*, **52** (1961), 518.
- 14) H. K. Hardy: *J. Inst. Met.*, **75** (1948/49), 707.
- 15) J. K. Tien and R. P. Gamble: *Met. Trans.*, **2** (1971), 1663.