

論説

Paper

Ni-38Cr-Al 合金におけるセル状析出とその成長挙動

植田茂紀*¹, 清水哲也*¹, H.K.D.H. Bhadeshia*²

Cellular Precipitation and its Growth Behavior in Ni-38Cr-Al Alloys

Shigeki Ueta, Tetsuya Shimizu, and H.K.D.H. Bhadeshia

Synopsis

Ni-38Cr-3.8Al (mass%) and Ni-38Cr-4.2Al alloys have γ single phase and low hardness as approximately 200 HV in solution treatment condition. On the contrary, cellular precipitation, which consists of α -Cr and γ/γ' initiates from grain boundary by ageing treatment, and the hardness reaches over 700 HV after fully precipitated in whole grain. It has been reported so far that the cellular microstructure is formed by discontinuous precipitation, which is also observed in Ni-Cr binary alloys, and the addition of Al enhances the growth rate of the cell. However, the growth mechanism has not been cleared sufficiently.

In this study, quantitative results of the microstructure applied on an ordinary cellular boundary diffusion model with thermodynamic equilibrium data to discuss the kinetics of the cellular precipitation growth in Ni-38Cr-Al alloys. Consequently, it was revealed the obtained diffusive activation energy was corresponding to that of Ni-Cr binary alloys, so that the cellular boundary diffusion dominated the cell growth in Ni-38Cr-Al alloys as well as Ni-Cr binary alloys. Meanwhile Al increases the activation energy, Al also increases the amount of Cr in the saturated matrix and pre-exponential factor in the diffusive Arrhenius equation extremely. Therefore Al enhances the growth rate of cellular precipitation in two or three order of magnitude more than those of Ni-Cr binary alloys.

1. 緒言

Ni-38Cr-3.8Al (mass%) 合金は固溶化処理状態で γ 単相が得られ 150 ~ 200 HV 程度に軟化する。続いて時効処理をすると α -Cr と γ/γ' のセル状析出が粒界から生じ、約 700 HV の硬さと 2 GPa 以上の引張強さを有するようになるため^{1),2)}、高強度線材や工具といったさまざまな用途への適用が検討されている。また、本合金は極低温まで非磁性でかつ耐食性に優れるという特徴も有している^{3)~5)}。

前報では、固溶化処理時に未固溶 α -Cr を残留させれば結晶粒が粗大化せず比較的短時間でセルの全面析出が生じ、さらに Al の添加量が多いと高硬度になることを報告した⁶⁾。しかし、未固溶 α -Cr 粒を残留させると、完全固溶した粗大結晶粒組織に比べ析出に有効なマトリックスの Cr 量が相対的に少なくなり、過時効での硬さが低いことも判明した。このように Cr および Al 量が硬度に及ぼす

影響は大きく、セルの析出・成長メカニズムを定量的に解明しておくことは、成分変動の影響を理解する上で重要である。

セル状析出は不連続析出であり Ni-Cr の二元系合金でも得られているが^{7),8)}、Kawase らは Al の添加、すなわち γ' の析出によってマトリックス内の Cr 濃度が上昇することで、セルの成長が加速されると報告している⁹⁾。しかし、理論に基づいた解析まで至らずにまだその成長メカニズムが十分に明確になっているとはいえない。そこで本研究では、Al 量の異なる 2 合金を用いてセルの成長挙動を定量的に評価し、セル成長の速度論的解析をおこなった。

2. 供試材および試験方法

Table 1 に示す Ni-38Cr-3.8Al (3.8Al 合金) と Ni-38Cr-4.2Al (4.2Al 合金) を供試材とした。この 2 合金をそれぞれ 150 kg 真空誘導炉で溶解後、1473 K で 57.6 ks の均質化

2006年2月27日受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 ケンブリッジ大学 材料科学専攻, Ph.D. (Ph.D., University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy)

処理をおこない、鍛造および圧延により直径 20 mm の棒材を作製した。

本研究では、時効時にセル状析出が長距離にわたって成長する挙動を観察できるように、固溶化処理で γ 単相とし故意に結晶粒を粗大化させた。すなわち、3.8Al 合金は 1473 K で、4.2Al 合金は 1493 K で、それぞれ 1.8 ks 保持後水冷する固溶化処理を施した。続いて 773~1073 K で 0.9~180 ks 保持後空冷の時効処理を行い、10% シュウ酸電解エッチング後、光学顕微鏡 (OM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察を行った。さらにビッカース硬さ試験機を用いて硬さを測定した。

3. 結 果

3. 1 固溶化処理後および時効処理後のミクロ組織

Fig.1 に 3.8Al 合金および 4.2Al 合金の固溶化処理後のミクロ組織を示す。両合金とも γ 単相となっており、結晶粒サイズは約 400 μm 程度である。

Fig.2 および Fig.3 にそれぞれ 3.8Al 合金、4.2Al 合金の時効処理後のミクロ組織を示す。両合金とも時効により粒界からセルが析出し、時間とともに粒内に成長している。高温になるほどセルの析出が早くなっており、873 K 以上

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys (mass%).

Alloy	C	Cr	Al	B	Ni
3.8Al	0.02	38.1	3.8	0.003	Bal.
4.2Al	0.02	37.5	4.2	0.003	

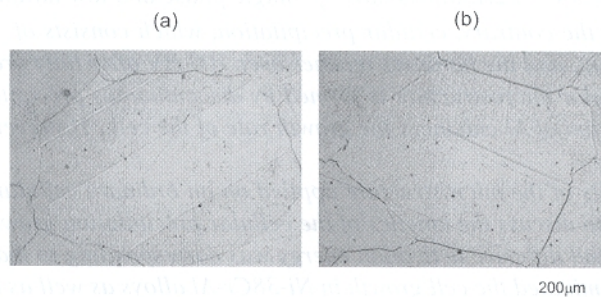


Fig.1. Microstructure after solution treatment for 1.8ks, (a) 3.8Al alloy at 1473 K, (b) 4.2Al at 1493 K.

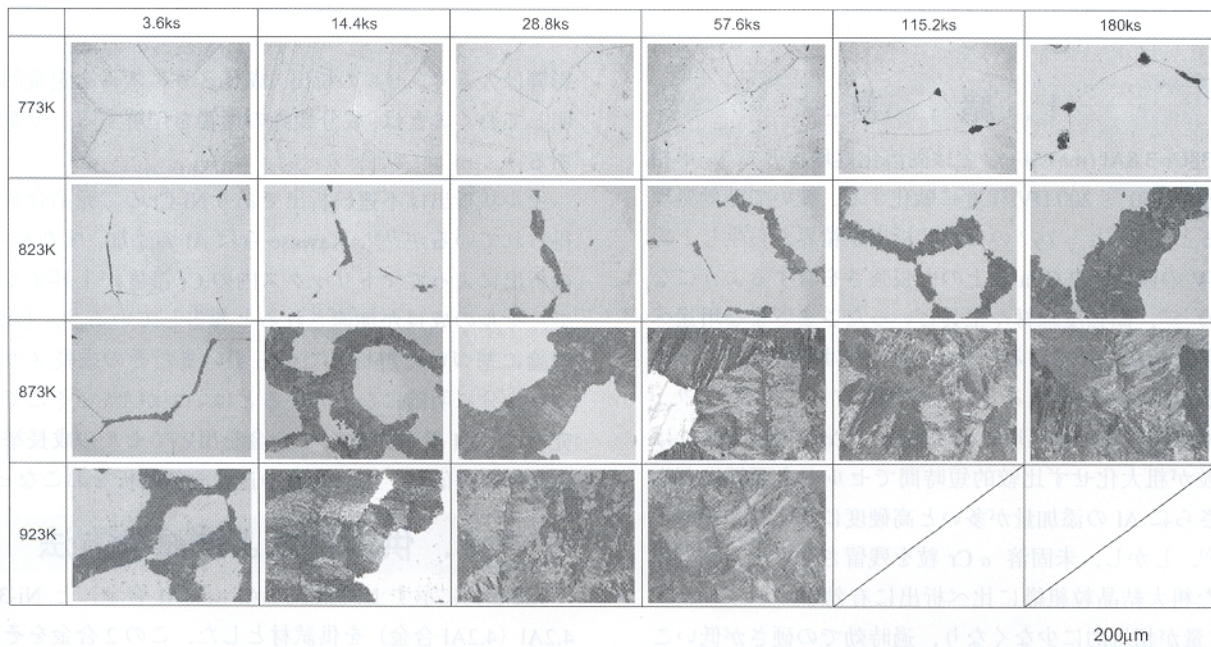


Fig.2. Microstructure of 3.8Al alloy after ageing at 773 K-923 K for 3.6 ks-180 ks.

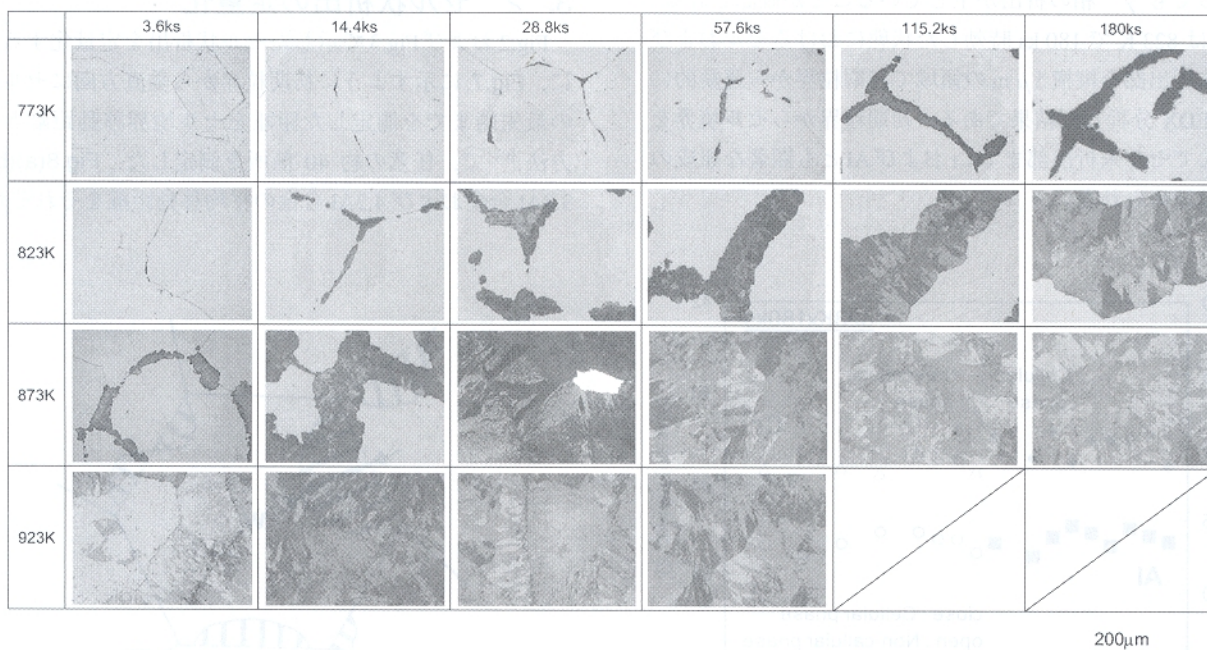


Fig.3. Microstructure of 4.2Al alloy after ageing at 773 K-923 K for 3.6 ks-180 ks.

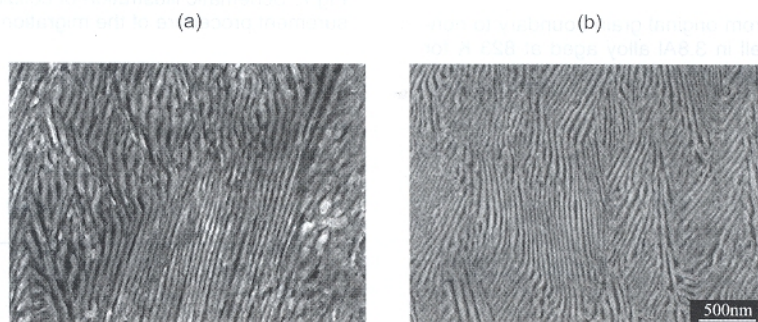


Fig.4. SEM images in cellular precipitation of (a) 3.8Al and (b) 4.2Al alloy after ageing at 873 K.



Fig.5. SEM images in non-cellular matrix of (a) 3.8Al and (b) 4.2Al alloy after ageing at 873 K.

では 180 ks 以内に粒内全面析出に至る。3.8Al 合金および 4.2Al 合金の 873 K 時効後におけるセル内部組織の SEM 観察像を Fig.4 に示す。セル内はラメラ構造となっており、

前報で報告したように層状の α Cr 相と γ 相中に微細な γ' 相が複合析出したものである⁶⁾。Fig.5 にセル未析出のマトリックスにおける SEM 観察像を示す。セル未析出部

であっても γ' 相の析出が生じていることが確認される。Fig.6は823 Kで180 ks時効した状態におけるセルおよびセル未析出部を縦横 $5 \mu\text{m}$ の領域で初期粒界から連続的にSEM-EDX分析した結果である。初期粒界からセル境界をはさんでセル未析出部までCrおよびAlとも顕著な組成の変化は認められない。

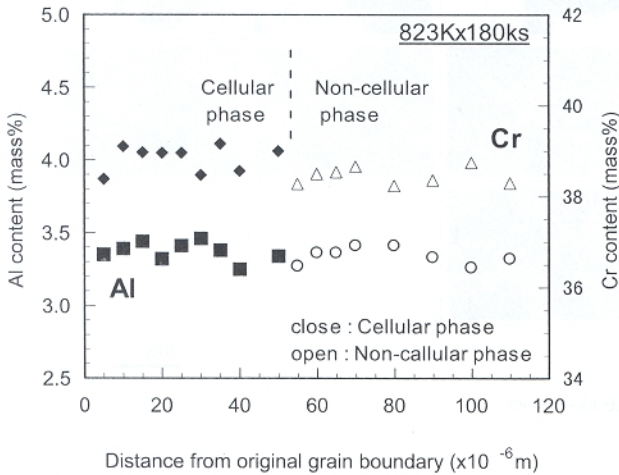


Fig.6. Composition changes from original grain boundary to non-cellular phase crossing the cell in 3.8Al alloy aged at 823 K for 180 ks, by analysis of SEM-EDX.

3.2 セル状析出の定量化

Fig.2およびFig.3で示したセル状析出を定量化するために、Fig.7に示すように初期粒界から垂直方向にセル析出の最先端までを測定した距離をセル境界移動距離とする方法¹⁰⁾で、任意の約40箇所を測定した。Fig.8(a)(b)に3.8Al合金および4.2Al合金の平均移動距離をそれぞれ示

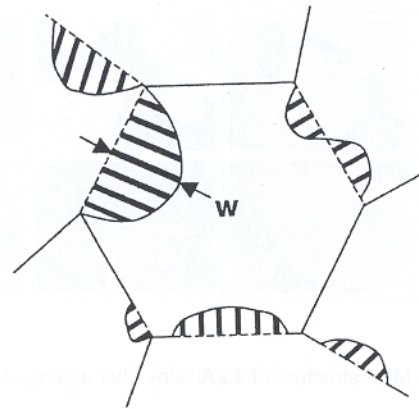


Fig.7. Schematic illustration of cellular precipitation and the measurement procedure of the migration distance.

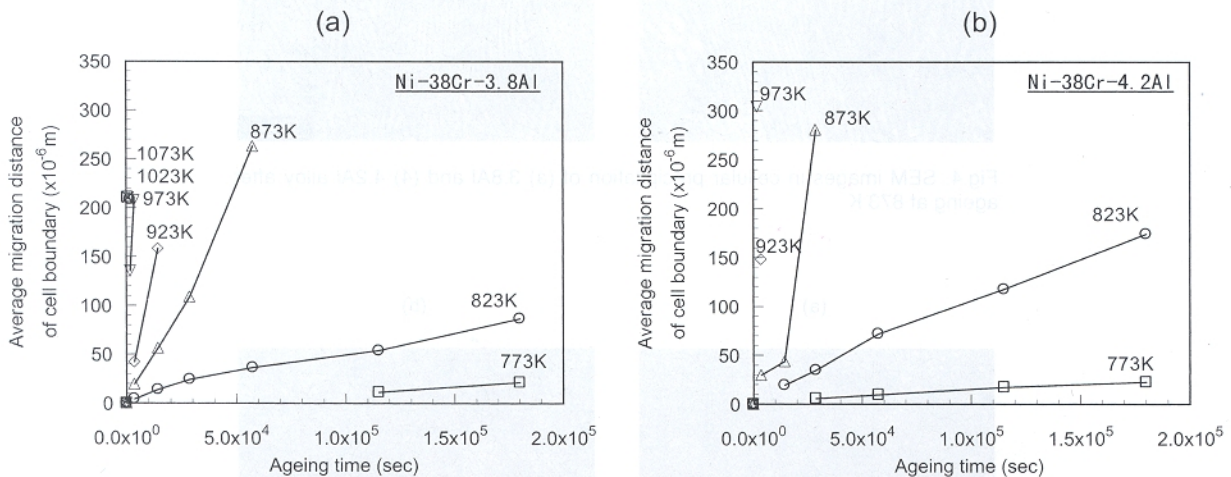


Fig.8. Variation of average migration distance of cell boundary from original grain boundary at each temperature, (a) 3.8Al alloy, (b) 4.2Al alloy.

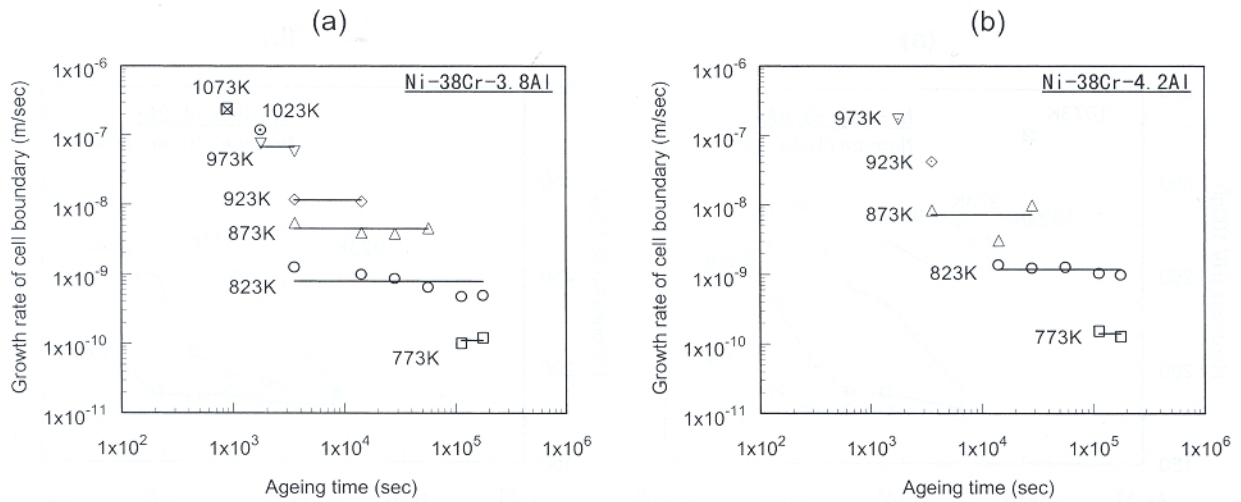


Fig.9. Variation of the average growth rate of the cell boundary with ageing time and temperature, (a) 3.8Al alloy, (b) 4.2Al alloy.

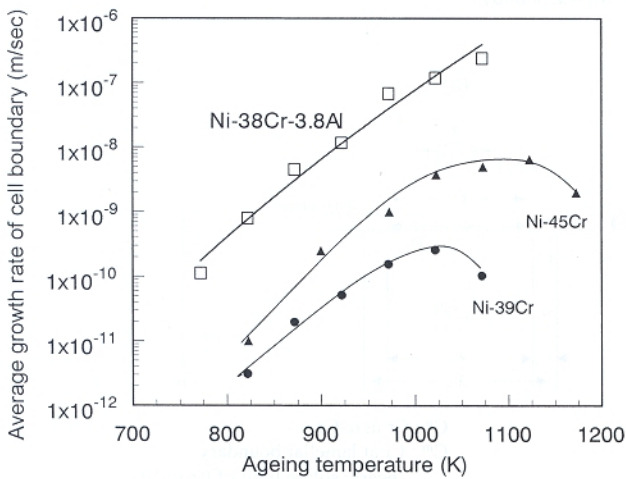


Fig.10. Variation of the growth rate of the cell boundary with ageing temperature.

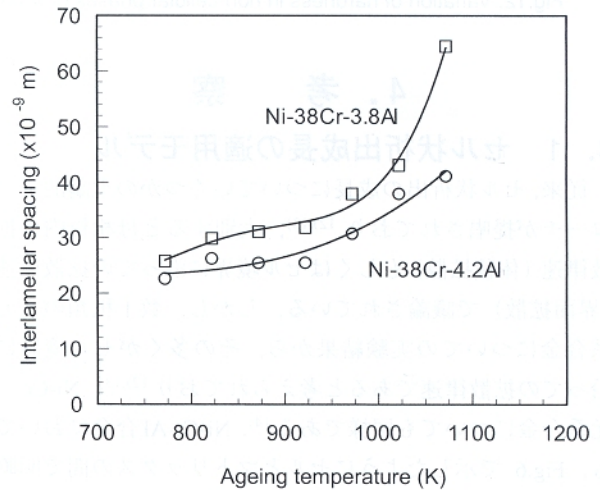


Fig.11. Variation of the interlamellar spacing with ageing temperature.

す。続いて Fig.8 で得られた平均移動距離を時効時間で除しセル成長速度 v を求めた。その結果を Fig.9(a)(b) に示す。時効温度が高いほどセル成長速度は早い、時効時間には依存せずほぼ一定である。この平均成長速度 v を各時効温度に対してプロットすると Fig.10 が得られる。比較のために Ni-Cr 二元系合金⁸⁾ もあわせて記載した。本研究から得られた結果は Kawase らがおこなった Ni-38.6Cr-3.8Al 合金の結果⁹⁾ とほぼ一致し、Al 添加によりセル成長速度が 2 桁から 3 桁のオーダーで大きいことが確認された。また、平均成長速度は Al 量が多いほど早く、特に時効温度が高いほど差が明確になっている。

Fig.4 のように SEM 観察したセル内部組織について、各時効温度におけるラメラ層間隔を任意で約 40 箇所測定し平均値 λ_0 を求めた。さらに式 (1) のランダム性を考慮

した補正¹¹⁾ を行い、得られた真の平均ラメラ層間隔 λ を Fig.11 に示す。

$$\lambda = 0.5 \lambda_0 \dots \dots \dots (1)$$

層間隔は時効温度とともに広くなり、同じ時効温度では Al が多いほど層間隔は狭いことがわかる。また Ni-38Cr-合金のラメラ層間隔は Ni-Cr 二元系合金よりも非常に小さく、 $1/10 \sim 1/20$ 程度である。

3. 3 硬さ測定結果

前報ではセル状析出のみに着目して硬さ測定を行ったが⁶⁾、本研究ではセル未析出部の硬さを測定した。各合金の測定結果をそれぞれ Fig.12(a)(b) に示す。セル未析出部であっても時効とともに硬さの上昇が認められ、温度が高いほど硬さの上昇が大きい。

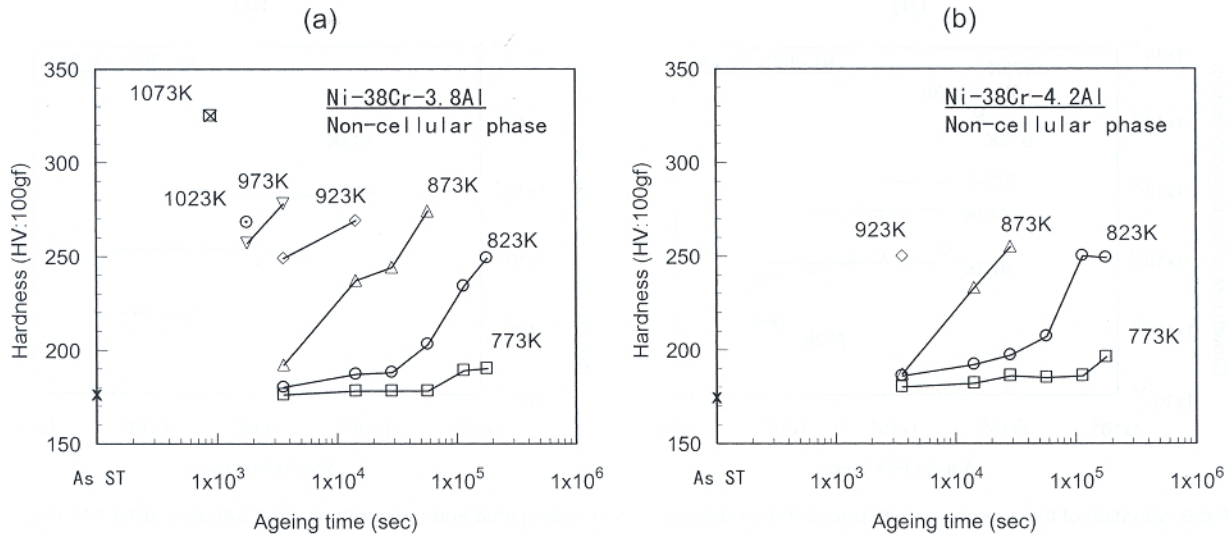


Fig.12. Variation of hardness in non-cellular phases of (a) 3.8Al alloy, (b) 4.2Al alloy.

4. 考察

4.1 セル状析出成長の適用モデル

従来、セル状析出の成長についていくつかの理論的アプローチが提唱されており^{12),13)}、大別すると母相粒内の拡散律速(体積拡散)もしくはセル境界に沿っての拡散律速(界面拡散)で議論されている。しかし、数十種類の二元系合金についての実験結果から、その多くがセル境界に沿っての拡散律速であると考えられており^{12),13)}、Ni-Cr二元系合金についても同様である¹⁴⁾。Ni-Cr-Al合金においても、Fig.6で示したようにセルとマトリックスの間で明瞭な拡散は生じていないため、セル内で α Crが形成される際Crはマトリックスからの拡散で供給されて成長するのではなく、セル境界における拡散が優先的であると示唆される。

Fig.13(a)にセル境界における溶質原子の流れを模式的に示す。このラメラ層間の濃度分布をFig.13(b)のように直線近似することで、Aaronson and Liuは以下のようなセル境界拡散モデルを提唱している¹⁵⁾。フィックの第1法則により、セル境界内の単位時間あたりのCr原子の α Cr相中への拡散流束 dm/dt は、

$$\frac{dm}{dt} = \delta h D_B (C^0 - C^m) / \frac{\lambda}{2} \dots\dots\dots(2)$$

で表される。ここで δ はセル境界の厚さ、 h は紙面と垂直方向の単位長さ、 D_B は境界内の拡散係数、 C^0 はマトリックス中のCr濃度、 C^m は α Cr相前面の境界内のCr原子濃度、 λ はラメラ層の厚さである。

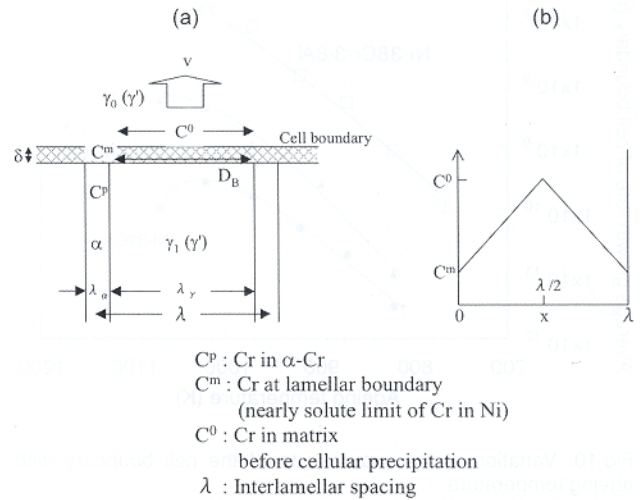


Fig.13. Schematic illustration of advancing cellular precipitation, (a) mass flow with the cellular growth, (b) distribution of Cr in the cell boundary.

また、 α Cr相の成長に必要な単位時間あたりのCr原子の量は、相の半分だけを考慮して、

$$\frac{dm}{dt} = (C^p - C^0)(vh\lambda_\alpha/2) \dots\dots\dots(3)$$

となる。ここで C^p は α Cr相のCr濃度、 v は成長速度、 λ_α は α Cr相の厚さである。

式(2)、式(3)より

$$v = 4 \frac{C^0 - C^m \delta D_B}{C^p - C^0 \lambda_\alpha \lambda} \dots\dots\dots(4)$$

が得られる。ラメラ層内 γ_1 相中のCr濃度が C^m になるとすると、質量保存のてこの原理より、

$$\lambda_{\alpha} = \frac{C^0 - C^m}{C^P - C^m} \dots\dots\dots(5)$$

であるため、式(4)から

$$v = 4 \frac{C^P - C^m \delta D_B}{C^P - C^0 \lambda^2} \dots\dots\dots(6)$$

を得る。

最近の研究で、ラメラ内 γ_1 相中の濃度分布は一定ではないことがナノオーダーの局所分析技術の進歩で明らかにされており、さらに変態の駆動力を考慮したより厳密な Cahn のモデル¹⁶⁾を適用してセル境界拡散が議論されている¹⁰⁾。しかし、本研究では高精度の拡散係数を求めることでなく、セル成長のメカニズムを明らかにすることを目的としているため、より単純な Aaronson and Liu モデルを適用することとした。

4. 2 平衡熱力学計算

平衡熱力学計算ソフト MT-DATA (National Physical Laboratory, UK) を用いて計算される両合金の平衡相は、時効温度の 1073 K 以下ではいずれも γ 相および γ' 相、 α Cr 相である。Fig.14 に系全体でみた各相別のギブス自由エネルギー (J) を温度の関数として示す。 α Cr に比べると γ' 相はいずれの温度でも生成自由エネルギーが低く、 γ' 相が優先的に析出しやすいと考えられる。また、3.8Al 合金より 4.2Al 合金の方が γ' 相の自由エネルギーは低く、 γ 相の自由エネルギーは高くなっている。したがって、4.2Al 合金のほうがより γ' 相が安定して析出しやすいと考えられる。このことは、Fig.5 および Fig.12(a)(b) でセル未析出部であっても γ' 相の析出と硬さ上昇が認められたこと

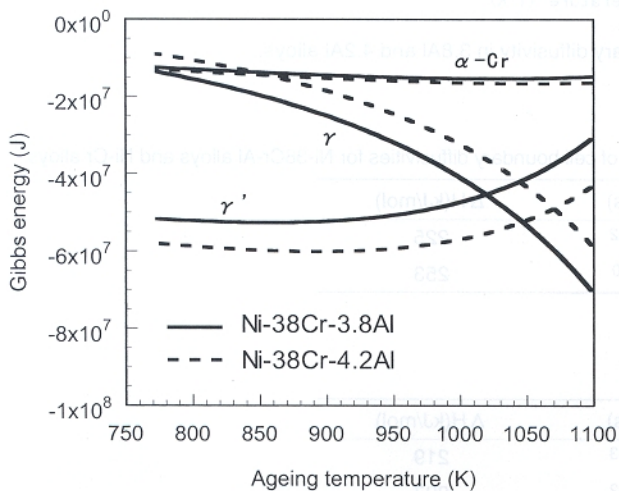


Fig.14. Gibbs energy of equilibrium phases in 3.8Al and 4.2Al alloys calculated by MT-DATA.

と一致する。なお Fig.6 に示すようにセルの析出により Al の長距離拡散は生じていないことから、この γ' 相の析出・成長挙動はセルの成長挙動に影響されないと考えられる。

したがって上記 Aaronson and Liu モデルでの C^0 は γ' 相が析出したあとの Cr 濃度を考慮する必要がある。 γ' 相は一般に連続析出であり、最近 MT-DATA を用いて Ni 基超合金における γ' 相の析出から成長までをシミュレーションするモデルが考案されており¹⁷⁾、マトリックス組成は γ' の析出、成長で時間とともに変化する。しかし、 γ' 析出は数時間程度の時効で飽和することから、本研究では C^0 をマクロ的に平衡組成であると仮定しモデルを簡素化した。また C^m, C^P についても平衡組成であると仮定した。Fig.15(a)(b)(c) に MT-DATA で計算した γ' 析出後のマトリックス中の Cr 組成 C^0 、ラメラ中 γ_1 相の平衡 Cr 組成 C^m 、 α Cr 中の平衡 Cr 組成 C^P をそれぞれ示す。また Fig.15(a) 図中に平衡状態における Ni への Cr 固溶限を示しているが、 C^0 は非常に大きな過飽和となっており、Al が多いほどその度合いが大きいことがわかる。

4. 3 セル状析出成長のメカニズム

Fig.10 で得られたセル成長速度 v および Fig.9 で得られたラメラ間隔 λ 、さらに MT-DATA で計算された C^0, C^m, C^P を式(6)に代入し、セル境界の拡散係数 D_B を算出した。ここで δ は Ni の格子定数である $3.6 \times 10^{-10}m$ を適用した。その D_B の温度依存性を Fig.16 に示す。さらに D_B を(7)のアレニウスの式で整理し、拡散係数の活性化エネルギー ΔH を求めた結果を Table 2 に示す。

$$D_B = D_{B(0)} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \dots\dots\dots(7)$$

Ni-38Cr-Al 合金の活性化エネルギーは、Gust らがセル境界拡散律速であることを示した Ni-Cr 二元系合金の拡散活性化エネルギー⁸⁾とほぼ一致している。したがって、Ni-38Cr-Al 合金のセル状析出成長は Ni-Cr 二元系合金と同様に、セル境界拡散により支配されていると考えられる。また、Al が多いほど活性化エネルギーは高くなっているが、Ni-Cr 合金で Cr も活性化エネルギーを高くする傾向にあり、高 Al ほど γ' 析出後のマトリックス中の Cr が高くなることで説明できる。一方、前指数因子項の $D_{B(0)}$ は Al 量および Cr 量により非常に大きな変化がある。 $D_{B(0)}$ は格子定数や原子振動頻度に依存するとされており、Al および Cr によって格子ひずみが増加することに起因すると考えられる。Ni-38Cr-Al 合金の活性化エネルギーは Ni-Cr 合金とほぼ同等レベルで、なおかつ高 Al ほど活性化エネルギーが高くなるにも関わらず、Fig.10 で示すように Ni-Cr 合金より

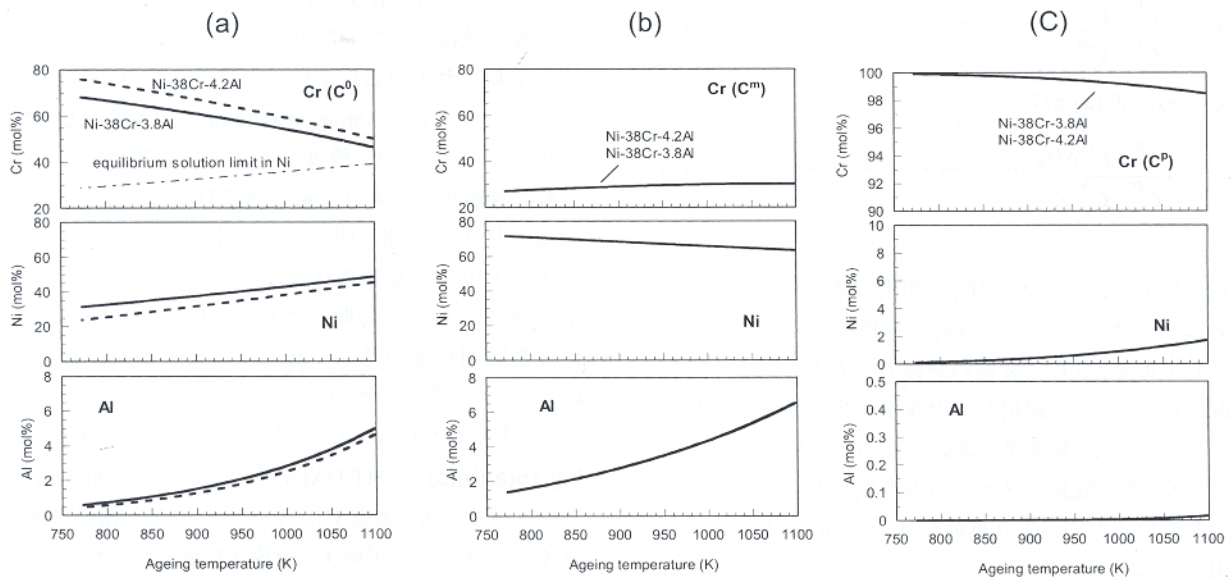


Fig.15. Calculated composition by MT-DATA, (a)saturated γ after precipitation of equilibrium γ' , (b)equilibrium γ , (c)equilibrium α -Cr.

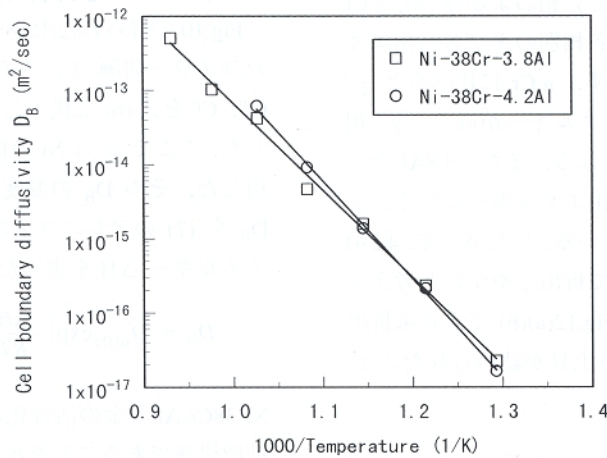


Fig.16. Arrhenius plots of cell boundary diffusivity in 3.8Al and 4.2Al alloys.

Table 2. Activation energy and pre-exponential factor by Arrhenius equation of cell boundary diffusivities for Ni-38Cr-Al alloys and Ni-Cr alloys⁸⁾.

	$D_{B(0)}(m^2/s)$	$\Delta H(kJ/mol)$
Ni-38Cr-3.8Al	4.0×10^{-2}	225
Ni-38Cr-4.2Al	2.1×10^0	253

	$D_{B(0)}(m^2/s)$	$\Delta H(kJ/mol)$
Ni-39Cr	4.1×10^{-3}	219
Ni-42Cr	2.5×10^{-2}	227
Ni-45Cr	5.9×10^{-1}	245

Gust et al.⁸⁾

Fig. 14. Gibbs energy of equilibrium phase 3.8Al and 4.2Al alloys calculated by MT-DATA.

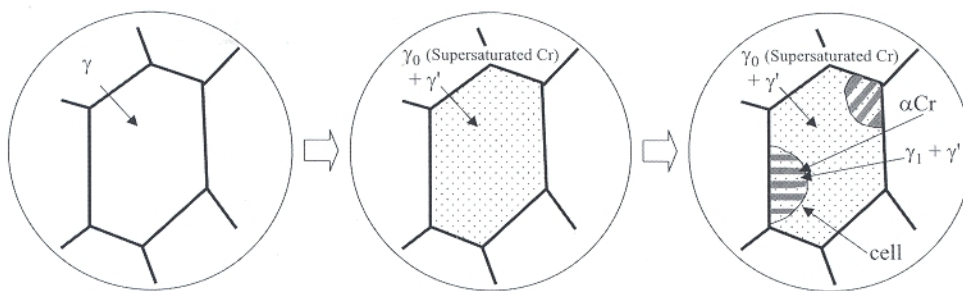


Fig.17. Schematic illustration of the cellular precipitation process from solution treated γ .

もセル成長速度が 10^2 から 10^3 桁の大きさのオーダーで大きい。これは Ni-38Cr-Al 合金の $D_{B(0)}$ が大きいことや、さらにラメラ層間隔がせまいことに起因していると考えられる。

以上の結果から推測される Ni-38Cr-Al 合金のセル成長過程を Fig.17 に示す。すなわち、まず固溶化処理で γ 相から時効により優先的に γ' 相が析出することで、マトリックス中 Cr の過飽和度が増し、粒界からセル状析出が始まる。そしてセル状析出が Ni-Cr 合金同様セル境界拡散律速で成長し、最終的には粒内全面析出となる。さらに Al が多いほど、 γ' 析出で Cr の過飽和度が増し、セル状析出が一層促進される。

5. 結 論

Ni-38Cr-3.8Al 合金および Ni-38Cr-4.2Al 合金の時効によるセル状析出の成長挙動について、Aaronson and Liu モデルを適用し速度論的解析を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) Ni-38Cr-Al 合金のセル状析出の成長は、Ni-Cr 合金同様セル境界拡散律速により支配されている。
- (2) Al 添加は γ' 相を優先的に析出してマトリックス中の Cr 過飽和度を高め、 α Cr の析出を容易にする。Cr 過飽和度は Al 量が多いほど高くなる。
- (3) Ni-Cr 合金での Cr と同様に Al は拡散の活性化エネルギーを高くするが、拡散アレニウス式での前指数因子項も大きくする。また Al はラメラ層間隔を小さくする。
- (4) セル内の微視的濃度分布を実験的に求めなくても、平衡熱力学計算ソフト MT-DATA を利用した平衡濃度計算で妥当な拡散係数が得られ、本研究での適用モデルが有用であったと考えられる。

(文 献)

- 1) 小松周一, 中橋昌子, 伊藤昌行, 渡辺迪, 霜鳥一三: 学振耐熱金属材料123委員会報告, 16(1975)1, 13.
- 2) M. Takeyama, H. Hashimoto, A. Suzuki, T. Matsuo and T. Matsumoto : Proc. Advanced Materials and Processes for Gas Turbines, (2002), 217.
- 3) P.J. Kujawinski and R.A. Stradling : High Pressure Research, 5(1990), 883.
- 4) I. R. Walker : Review of Scientific Instruments, 70(1998), 8, 3402.
- 5) Y. Uwatoko, S. Todo, K. Ueda, A. Uchida, M. Kosaka, N. Mori and T. Matsumoto : J. Phys. Condens. Matter, 14(2002), 11291.
- 6) 高畑紀孝, 植田茂紀, 清水哲也: 電気製鋼, 75(2004), 97.
- 7) R. Kossowsky : Metall. Trans., 1(1970), 1623.
- 8) W. Gust, T. Ngun-Tat and B. Predel : Mater. Sci. Eng., 39(1979), 15.
- 9) M. Kawase, H. Emoto and M. Kikuchi : Proc. Phase Tran. '87, University of Cambridge, Institute of Metals, edit by G.W. Lorimer, (1987), 254.
- 10) P. Zieba and W. Gust : Z. Metallkd., 92(2001), 7, 645.
- 11) F.G. Caballero, C. Garcia-Andres and C. Capdevila : Mater. Character., 45(2000), 1111.
- 12) D.B. Williams and E.P. Butler : Inter. Metals Rev., 26(1981), 3, 153.
- 13) I. Manna, S.K. Padi and W. Gust : Inter. Metals Rev., 46(2001), 2, 53.
- 14) H.I. Aaronson and Y.C. Liu : Metall. Trans., 1(1970), 3465.
- 15) H.I. Aaronson and Y.C. Liu : Scr. Metall., 2(1968), 1.
- 16) J.W. Cahn : Acta Metall., 7(1959), 18.
- 17) A. Plati : Thesis of University of Cambridge, (2003).