

UDC 669.018.44 : 669.245'26'28'71 : 669.248'26'28'71'293'295 :
620.172.251.2 : 539.434 : 620.184.6

論 文

713C 合金の γ - γ' 結線上にある一連の Ni 基耐熱合金*

原田 広史**・山崎 道夫***・小泉 裕**

A Series of Nickel-base Superalloys on γ - γ' Tie Line of Alloy Inconel 713C

Hiroschi HARADA, Michio YAMAZAKI, and Yutaka KOIZUMI

Synopsis:

Nickel-base superalloys used for blades in gas turbines are strengthened by γ' (Ni_3Al solution-hardened by alloying elements) precipitates. A general tendency is observed that the alloy with the larger amount of γ' has the higher creep strength. However, to clarify the relation between the amount of γ' and creep strength of the alloy, it is necessary to avoid the change in solid solution hardening of γ and γ' , i. e. to keep their compositions constant.

So, a series of alloys whose compositions are on γ - γ' tie line of alloy Inconel 713C have been designed. The alloys were cast in vacuum to size to make creep rupture test pieces.

Good agreement was obtained between the designed and measured amounts of γ' after aging at 1000°C. γ and γ' compositions were also nearly constant except Cr concentration which only a little affects γ and γ' strengths.

The following three points became clear by creep rupture test.

- 1) The γ' precipitation hardening nickel-base superalloys have the maximum creep strength at about 65 mol% γ' .
- 2) If γ' amount is excess, eutectic γ' forms to reduce creep strength.
- 3) Grain boundary morphologies have effects on the rupture life.

1. 緒 言

航空機のジェットエンジンや発電設備をはじめ各種産業用にもガスタービンが広く用いられている。ガスタービンの効率を上げるには、タービン入口温度を上げることが最も有効とされており、このためより高温性能のよい耐熱材料、特に動翼材の開発が望まれている。

動翼の中でも第1段動翼は最も苛酷な条件で使用されるため、現在ではほとんどすべて γ' 析出強化型 Ni 基耐熱合金が用いられるようになってきている。この合金は γ 相中に微細整合析出した規則格子 γ' 相 (Ni_3Al を基として、これに合金元素が固溶している) によつて強化されている。実用合金では一般に γ' 量の多いものほどクリープ強度が大きいことが知られている¹⁾。しかし、実用合金中の γ と γ' の組成は合金によつて異なつてゐるため、 γ' 量だけでなく組成からくる因子、たとえば γ および γ' の固溶強化の程度なども当然合金によつて異なつてゐると考えねばならない。したがつて、 γ' 量とク

リープ強度の関係が正確にとらえられているとはいいがたい。また、 γ' 量を実用合金での最大量 (約 65mol%) 以上に増加させたときのクリープ破断強度に関する情報も少ないが、合金のクリープ破断強度改善の手段として興味を持たれる。

そこで著者らは、 γ と γ' それぞれの組成は一定で量比のみ異なる一連の Ni 基耐熱合金を設計し、 γ' 量増加によるクリープ破断強度の改善を図るとともに、 γ' 量とクリープ破断強度の関係を明らかにすることを試みた。 γ と γ' の組成としては、Inconel 713C 合金からの抽出分析値²⁾を用いた。713C 合金を選んだのは、実用合金として国内でもよく用いられていること、したがつて、 γ と γ' 相の組成、両者の共存性も良好であると判断されること、および Co を含まないため、得られた合金を放射化の危険性のある原子力関連機器、たとえば直接サイクルヘリウムタービンに使用するのに有利であることによる。

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 30 日受付 (Received Oct. 30, 1978)

** 金属材料技術研究所 National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

*** 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Compositions of alloy Inconel 713C (nominal) and γ and γ' phases extracted from the alloy.

Phase	Unit	C	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr
Alloy	wt%	0.16	12.6	4.7	6.8	0.8	2.1	0.012	0.10
	at%	0.724	13.28	2.67	13.7	0.91	1.23	0.0604	0.0599
γ'	at%	—	3.47	1.49	19.2	1.33	1.49	—	—
γ	at%	—	24.32	3.86	8.11	0.11	0	—	—

2. 実験方法

2.1 合金設計法

2.1.1 原理

いま、温度 T において γ と γ' の 2 相が存在したがい平衡している合金を仮定すると、以下のような思考実験が可能である。平衡状態にある γ と γ' を、それぞれを構成する原子数 (あるいは mol 数) の比が $(1-f) : f$, ただし f は $0 \sim 1$ の任意の値, となるように切出す。切出した切片を 1 つの新しい合金とみなすならば、 γ と γ' それぞれの組成はもとの合金と同じで量比のみ異なる新しい合金が得られたことになる。このような切片を再溶解して鑄造しても、再び温度 T で平衡させれば、 γ と γ' の形状は変化するであろうがそれらの組成と量比が切片のときと比べて変化しないことは明らかである。 f の値を変えて以上の操作を行うことにより、 γ と γ' の組成は一定で量比のみ異なるような一連の合金が得られる。

もし、もとの合金の温度 T の平衡状態における γ と γ' の組成を知ることができれば、思考実験で切出した新しい合金の組成を計算で求めることができる。すなわち、 n 元合金中の γ および γ' に含まれる i 元素濃度をそれぞれ x_i, y_i (at%) とすると、新しい合金中の i 元素濃度 c_i (at%) は x_i と y_i の重みつき平均値で (1) 式のように表わされる。

$$c_i = (1-f)x_i + fy_i \dots \dots \dots (1)$$

これをベクトル表示すれば (2) 式が得られる。

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = (1-f) \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_i \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} + f \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \dots \dots \dots (2)$$

(2) 式は、 n 次元直交座標空間内での γ と γ' の組成を結ぶ線分すなわち結線 (tie line) の方程式にはかならない。つまり思考実験で行った操作は、結線にそつて合金組成を変化させたことになる。

2.1.2 合金組成の計算

Table 1 は 713C 合金の組成, および KRIEGE ら²⁾ がこの合金の as cast 材について電解抽出法により決定した γ と γ' の組成である。この γ と γ' の組成を (2) 式に代入し、 f を 0 から 1 まで 0.125 きざみで変化させることによつて、 γ と γ' それぞれの組成は 713C 合金中のそれらと同じで量比のみ異なる計 9 個の ($\gamma + \gamma'$) 組成が計算できる。

713C 合金中には Table 1 に示したように C, B, Zr が添加されている。これらは、炭化物、ほう化物を形成したり原子状態で粒界付近に偏析したりして、主として粒界強化に役立つている。そこで、本合金設計でもこれらの元素を 713C 合金と同 at% となるように添加した。先に計算した γ と γ' 相のみから成る合金に単体の C と B を加えると、炭化物、ほう化物の生成により、 γ と γ' の組成と量比が変化する。そこで、C と B が炭化物、ほう化物を形成するに必要な元素も同時にたし合わせることにし、($\gamma + \gamma'$) 組成が変化して γ と γ' の平衡状態が設計からずれるのをできるだけ防ぐことにした。COLLINS³⁾ によれば、長時間時効した 713C 合金中に存在する炭化物は MC と $M_{23}C_6$ であり、時効温度 900°C 付近をさかいに、これより高温側では $M_{23}C_6$ 、低温側では MC が主体であり、ほう化物は M_3B_2 である。そこで、本合金設計では C は半量が $M_{23}C_6$ 、残りの半量が MC を形成し、B は全量が M_3B_2 を形成すると仮定した。それぞれの M の内容は DECKER¹⁾ により $M_{23}C_6 = \text{Cr}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$, $\text{MC} = (\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{C}$, $M_3B_2 = (\text{Mo}_{0.5}\text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.10})_3\text{B}_2$ とした。Zr は微量であるので、単独に添加した。こうして得られた合金組成と化学分析値を Table 2 に示す。

2.2 クリープ破断試験

設計した 9 合金を高周波真空溶解炉で溶解し、 6ϕ クリープ破断試験片 12 本どりのロストワックス鑄型に鑄込んだ。ただし、鑄型はジルコンサンド系で細粒化処理を行つてないものを用い、金枠中にけい砂でバックアッ

Table 2. Nominal and chemical compositions (wt%) of the alloys designed.

Alloy No.	γ' mol%	C	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr
TM-22	0	0.156 0.15	23.31 22.65	6.76 6.72	3.82 4.62	0.26 0.22	0.30 0.32	0.0117 0.013	0.098 0.099
TM-23	12.5	0.157 —	21.06 —	6.30 —	4.50 —	0.389 —	0.61 —	0.0118 —	0.099 —
TM-24	25	0.158 0.15	18.79 18.73	5.83 5.86	5.19 5.98	0.521 0.51	0.92 0.91	0.0119 0.014	0.099 0.11
TM-25	37.5	0.159 —	16.49 —	5.36 —	5.89 —	0.654 —	1.23 —	0.0119 —	0.100 —
TM-17	50	0.160 0.15	14.160 13.65	4.88 4.64	6.59 7.04	0.788 0.83	1.55 1.55	0.0120 0.012	0.130 0.14
TM-18	62.5	0.161 0.15	11.80 11.57	4.40 4.35	7.30 7.74	0.924 0.94	1.87 1.95	0.0121 0.012	0.131 0.14
TM-19	75	0.162 0.15	9.42 9.33	3.91 3.78	8.02 8.77	1.063 1.07	2.19 2.20	0.0122 0.012	0.132 0.15
TM-20	87.5	0.163 0.15	7.01 7.02	3.42 3.34	8.75 9.45	1.202 1.20	2.52 2.55	0.0122 0.012	0.132 0.15
TM-21	100	0.164 0.15	4.57 4.65	2.92 2.81	9.49 10.21	1.343 1.35	2.85 2.84	0.0123 0.011	0.133 0.15

プして固定し、900°C で 3 h 加熱して焼成したのちただちに真空溶解炉にセットし、3 h 後に鋳込んだ。鋳込み後はそのまま放冷し、得られた試験片は染色浸透探傷試験を経て as cast でクリープ破断試験に供した。試験条件は 800°C 35kg/mm²、900°C 10.5~25kg/mm²、1000°C 5.5~12kg/mm² とした。1000°C では各合金とも 2つの応力で試験した。試験結果はラーソンミラーパラメータ ($C=20$) で整理し、なめらかなマスター曲線が得られることを確認した。

2.3 組織の検討

クリープ破断試験片の平行部の組織を as cast, 1000°C 200 h W. Q., およびクリープ破断後の 3つの条件で光学顕微鏡と走査型電顕で観察した。as cast 材と時効材 (1000°C 200 h W. Q.) については、得られた写真より point count 法と線分析法を併用して γ' の体積率を測定し、設計値と比較した。

時効材中の γ , γ' および MC 炭化物の組成を EPMA で定量分析した。ビーム移動速度を 20 μ /min としあらかじめマイクロビッカース硬度計によつて付けた圧こんの間約 400 μ を分析した。結果は記録紙に記録し、同一場所の組織写真と対応させながら各相からの X線強度を測定した。補正計算は Colby Magic IV⁴⁾ を多元系に拡張したもので行つた。

炭化物、ほう化物などの微量構成相は、COLLINS⁵⁾ と

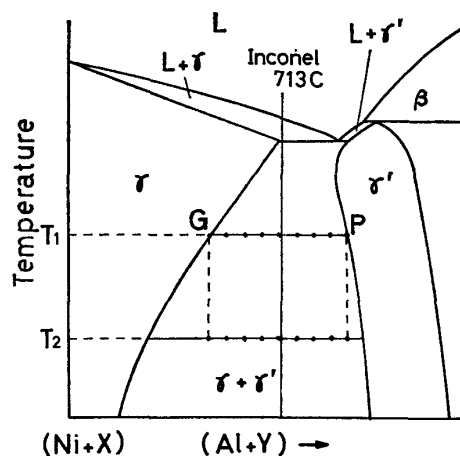


Fig. 1. (Ni+X) - (Al+Y) pseudo binary phase diagram. Y: substitutional element for Al-site in γ' , X: for Ni-site.

同様に 10 vol% 塩酸-メタノール溶液中にて 40 mA/cm² で電解抽出し X線回折により同定した。X線回折は Cu ターゲットを用いて加速電圧 30 kV, $2\theta=30\sim 140^\circ$ で行つた。

3. 実験結果

3.1 γ と γ' の量比

Fig. 1 は Ni+(γ' 中 Ni 側元素) と Al+(γ' 中 Al 側元素) で表示した擬二元状態図⁵⁾ である。KRIEGE が電解抽出に用いた 713C 合金が T₁ なる温度の平衡状態

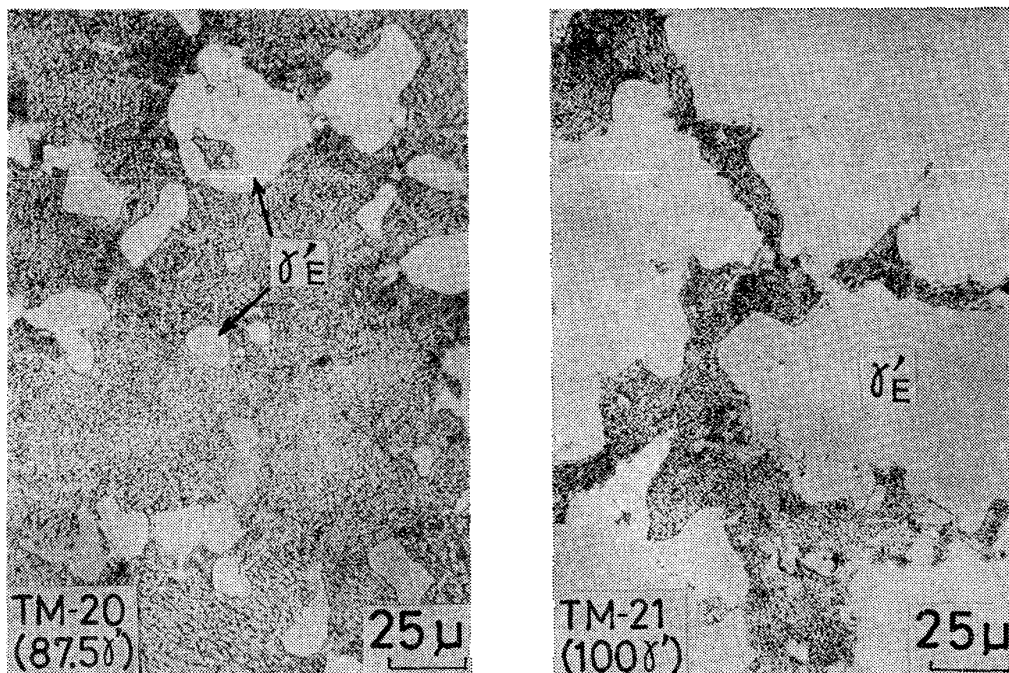


Photo. 1. As cast structures of alloys TM-20 and TM-21 (alloys containing larger amounts of γ'); etched in glyceric acid. In alloy TM-21, large amount of γ' forms in dendritic fashion and small amount of fine ($\gamma+\gamma'$) structure exists at grain boundary and interdendritic region.

にあつたとすると、設計した9合金の ($\gamma+\gamma'$) 組成は結線 GP 上に等間隔で並んでいる。713C 合金中の γ' 量は 51.2 mol% であり²⁾、少量の共晶 γ' が晶出することも知られている³⁾。したがってその合金組成は図に示したような位置にあると考えられる。

本実験合金の as cast 組織を低倍率の顕微鏡で観察することにより、設計 γ' 量 87.5 mol% までは γ が、同 100 mol% では γ' がそれぞれ初晶としてデンドライト状に晶出することがわかった。Photo. 1 はやや拡大して γ' 量の多い2つの合金を観察したものである。 $\gamma-\gamma'$ 共晶の組成は冷却過程で γ' 単相領域に入るため一度 γ 相が消失するが、さらに冷却されると γ が粒界反応的に析出してくる。このため写真中 γ'_E で示したような無析出領域を生じ、これは共晶 γ' と呼ばれることが多い。 γ' 100 mol% に設計した TM-21 の場合は初晶 γ' と共晶 γ' が合体したものであるが、便宜上共晶 γ' とよぶことにする。

Photo. 2 は時効材 (1000°C, 200h, W. Q.) の粒界付近の走査電顕写真である。やや黒く見える部分が γ' である。TM-22 と TM-21 以外は粒内に微細に γ' が析出しており、設計 γ' 量の増加とともに析出密度が高くなっている。TM-22 は粗大な $M_{23}C_6$ 炭化物とそのまわりにごく少量の γ' が存在するほかは γ となっている。TM-21 は γ' 中に γ が析出した領域が少量と、

このほか針状の析出物も見える。TM-22 以外の合金の主として粒界に、時効中に起こる $\gamma+MC \rightarrow \gamma'+M_{23}C_6$ なる反応⁴⁾により、 γ' (粒界 γ') とその中に $M_{23}C_6$ が生成している。粒界の形状は γ' が 50 mol% 以下の場合 (たとえば TM-17 の G. B.) と 75 mol% 以上の場合 (たとえば TM-19 に示した G. B.) の2つの型に分類できる。これについては、後でクリープ破断試験結果とあわせて詳しく述べる。

粒内析出部の γ' vol% を 10000 倍の走査電顕写真にて point count し、粒界 γ' および共晶 γ' については 300 倍の走査電顕写真にて線分析法で測定することにより、各合金中の全 γ' の vol% を測定したところ Fig. 2 の結果が得られた。as cast 材、時効材ともに合金中に占める γ' の割合 (vol%) は設計値に対して直線的に変化しており、特に時効材では設計値とよく一致している。したがって、 γ と γ' の量比でみる限り KRIEGE が用いた as cast 材は 1000°C の平衡状態に近かつたことがわかる。as cast 材の γ' 量の設計とのずれは、本実験の铸造後冷却速度が小さいために合金がより低温、すなわち Fig. 1 の T_2 の状態にあつたと考えて理解できる。 T_2 では、 γ' 量は設計値に対して直線的に変化するものの γ' 量 0 mol% 設計でも γ' が析出し、逆に γ' 100 mol% に設計しても γ が析出してくることが明らかであり、Fig. 2 の結果がよく説明される。

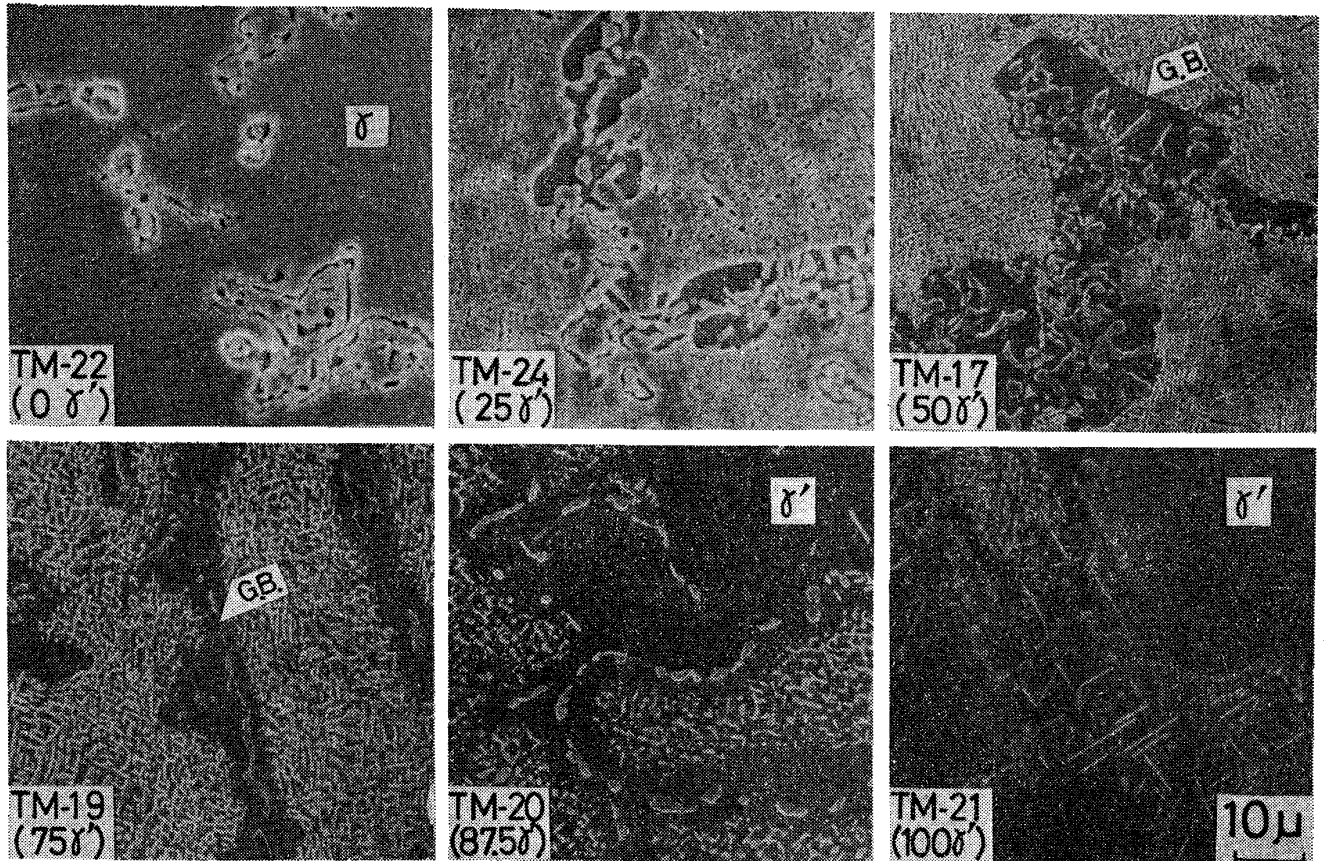


Photo. 2. Structures of grain boundary areas of six alloys with various amounts of γ' , after aging (1000°C , 200h, W.Q.); etched in glyceric acid and observed in SEM. Two types of grain boundaries are observed. One is in the alloys with smaller amount of γ' (up to 50%), another is in the alloys with larger amount of γ' (more than 75%).

共晶 γ' の量は設計 γ' 量が 75 vol% を越えると急激に増加している。時効材では粒界 γ' が生成し、これは共晶 γ' と一体となる。この無析出領域の量は、設計 γ' 75 mol% 付近から急激に増加している。粒界 γ' については炭化物変化も含めて後で考察する。

3.2 γ と γ' の組成

時効することにより設計どおりの量比となつた γ と γ' について、それらの組成を EPMA で定量分析したところ、Fig. 3 の結果が得られた。ただし、 γ' が微細に析出した領域の γ と γ' の組成は EPMA では測定不可能であり、粒界 γ' と共晶 γ' および γ' 量が少ない合金の γ のみ測定した。合金中の粒界 γ' の組成に有意差はなかつたので区別せずに重みつき平均値を計算し γ' の組成とした。Fig. 3 より、 γ' 中の Cr を除いて各合金成分の濃度はかなり設計値 (図中右側表示) に近いことがわかる。 γ' 中の Cr 濃度は設計 γ' 量に対して直線的に変化しており、 γ' 0 mol% に外挿すると、設計値の 2 倍の濃度に達する。 γ 中 Cr 濃度も同じような変化の傾向が見られる。一方、Al と Nb は Cr と逆の傾向を示している。 γ' 100 mol% に設計したときの

γ' 組成、逆に γ 100 mol% に設計したときの γ 組成はそれぞれ設計 γ' , γ 組成に近く、しかも Fig. 1 で説明したとおり、 γ と γ' の量比はほぼ設計どおりである。それにもかかわらず γ と γ' の主として Cr の組成が一定とならなかつたことは、本合金の主要構成元素である Ni, Al, Cr の 3 元状態図⁹⁾ を用いた模式図 (Fig. 4) で説明できる。

設計 γ' と γ' 100 mol% に設計したときの γ' 組成は同じとして P_0 で表し、設計 γ の組成と γ 100 mol% に設計したときの γ の組成を G_0 で表わすと、線分 $\overline{G_0P_0}$ が本合金設計での結線であり、設計合金の ($\gamma + \gamma'$) 組成はこの線分上にある。一方、 1000°C での実際の結線が設計結線と角度 θ_1 を持つて図中破線のように存在していたと仮定すると、($\gamma + \gamma'$) 組成を白ぬき矢印の方向へ変化させるにつれて γ および γ' 組成はそれぞれ G_{22} から G_{21} , P_{22} から P_{21} へと変化する。すなわち、設計 γ' 量を増加させると γ , γ' 両相の Cr 濃度は低下し、Al 濃度は増加し Fig. 3 の結果がよく説明できる。このとき γ' は設計値からずれるが、ずれは小さい。

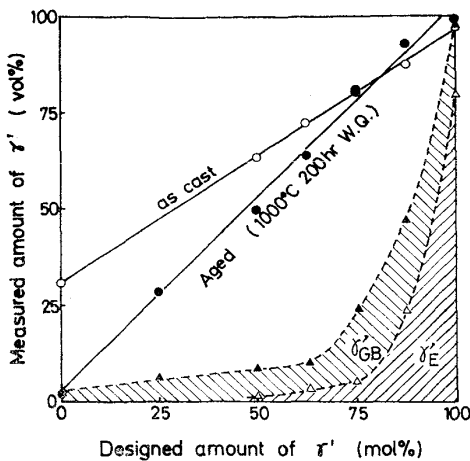


Fig. 2. Relationship between designed and measured total amounts of γ' . Amounts of eutectic γ' (γ'_{E}) and grain boundary γ' (γ'_{GB}) are also shown.

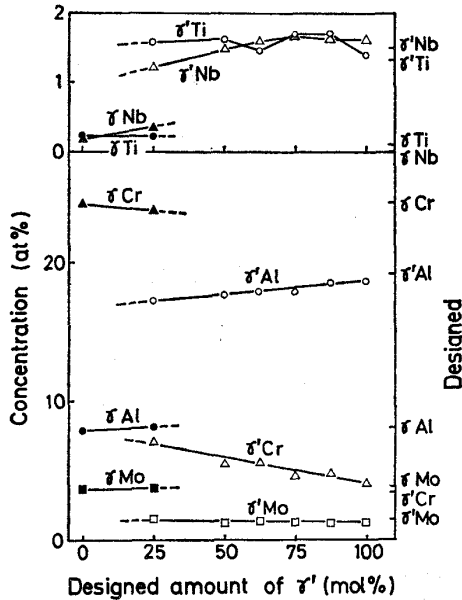


Fig. 3. Relationship between designed amount of γ' and compositions of γ and γ' analyzed by EPMA in aged (1000°C , 200h, W.Q.) alloys.

以上述べたような γ と γ' の量比と組成の、設計値との比較は、考察で多次元空間の概念を用いてさらに詳しく述べる。

3.3 炭化物とほう化物

電解抽出した微量構成相をX線回折した結果、炭化物は設計どおり MC 型、 $M_{23}C_6$ 型の2種類であることがわかった。Fig. 5 はいくつかの合金について同一条件でX線回折した結果より、MC (111) と $M_{23}C_6$ (420) のピークの積分強度を測定して MC と $M_{23}C_6$ の残渣粉末としての容積比に換算したものである。as cast では合金によつて大幅に炭化物が変化しているが時効によ

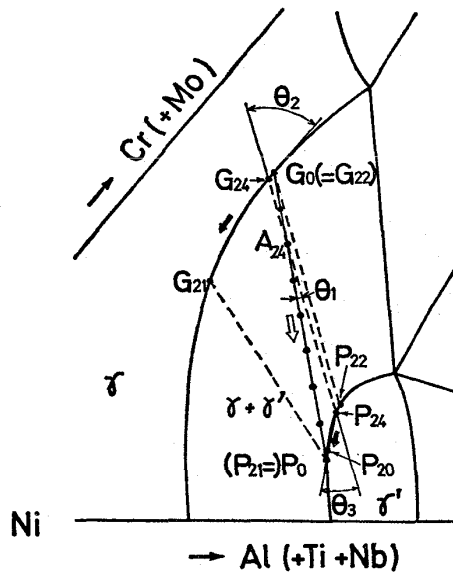


Fig. 4. Schematic Ni-Cr(+Mo)-Al(+Ti+Nb) ternary phase diagram. Disagreement of designed (G_0P_0) and real (dotted lines) tie lines causes the change of γ and γ' compositions by changing the designed amount of γ' .

り炭化物反応が生じて MC はほとんど $M_{23}C_6$ に変化している。COLLINS³⁾ によれば 1000°C で 5000 h 時効したときの 713C 合金中の炭化物は $M_{23}C_6$ のみであるとされており、本実験で MC が残つたのは時効時間が COLLING に比べて短かつたためであろう。本合金設計では、Cの半量が MC、残りが $M_{23}C_6$ を形成するとしており、このときのおよその炭化物比は図中に示したとおりである。 900°C 、 800°C での炭化物比は定量的には調べていないが、低温になるほどクリーブ破断後の組織中に MC が多く観察されることから、本合金設計での炭化物比はほぼ妥当であつたと考えられる。

ほう化物は微量であるため検出が困難であつたが、as cast では TM-17, 19, 時効材では TM-17 に M_3B_2 型が確認された。また、TM-20, 24 の as cast 材、TM-19, 20 の時効材にも M_3B_2 型のほう化物が存在する可能性が強いことがわかつた。したがつて合金設計はほう化物についてもほぼ妥当であつたものと考えられる。

このほか、TM-19, 20 の時効材にごく少量の σ 相が存在する可能性があることがわかつた。 γ' 量の多い合金の走査電顕写真でも針状組織が観察されており (Photo. 2, TM-21), 微量の σ 相が析出した可能性が強い。しかし、これが ($\gamma + \gamma'$) 組成に与える影響は炭化物に比べてはるかに小さく、またクリーブ強度にもほとんど影響しない量であろうと考えている。

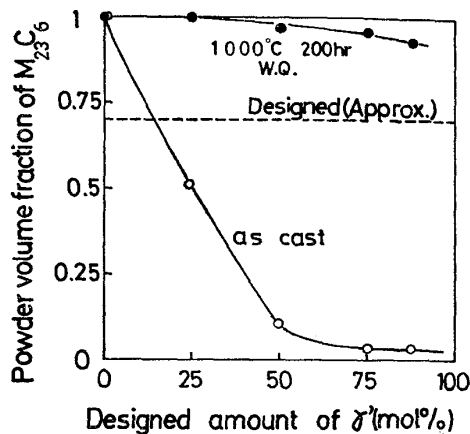


Fig. 5. Relationship between designed amount of γ' and powder volume fraction of $M_{23}C_6$ extracted from as cast and aged alloys.

3.4 クリープ破断試験結果

Fig. 6 にクリープ破断試験結果を示す。1000°C 12 kg/mm² と 800°C 35 kg/mm² の破断寿命は実測値であり、破線で示した 1000°C 10 kg/mm², 1000°C 7 kg/mm² での値はすべての試験結果をラーソン・ミラー・パラメータで整理したマスターカーブ (定数=20) にて外挿して得られた値である。どの試験条件でも設計 γ' 量が 62.5 または 75 mol% のときにクリープ破断強度は最大となつてはいるが、ピークを中心は 65 mol% 付近にあるとみてよい。713C 合金の破断強度は γ' 量を 65 mol% まで増加させることにより改善されることがわかる。また、 γ 単相よりも γ' 単相の方が破断強度が高い。

Fig. 7 は 1000°C 12 kg/mm², 900°C 25 kg/mm², および 800°C 35 kg/mm² での定常クリープ速度を示したものであるが、この結果は Fig. 6 とよく対応している。つまり、定常クリープ速度が小さいほどクリープ破断強度は大きくなつてはいる。このことから、クリープ破断強度がほぼクリープ変形抵抗によつて決定されることがわかる。

クリープ変形抵抗の変化は Fig. 2 に示した γ' 量変化、特に微細析出 γ' 量と共晶および粒界 γ' 量の変化に対応させてよく説明できる。設計 γ' 量が 50 mol% までは共晶 γ' は生成せず、試験中に炭化物反応によつて生成する少量の粒界 γ' のほかに微細析出 γ' となつてはいる。 γ' 量 50 mol% までのクリープ変形抵抗の増加とこれにともなう破断強度の増加はこの微細析出強化によるものである。さらに γ' 量を増加させていくと共晶 γ' が生成するようになるが、その量は設計 γ' 量 62.5 mol% までは少量であり、この範囲でクリープ変形抵抗は最大となる。さらに γ' 量を増加させると共晶

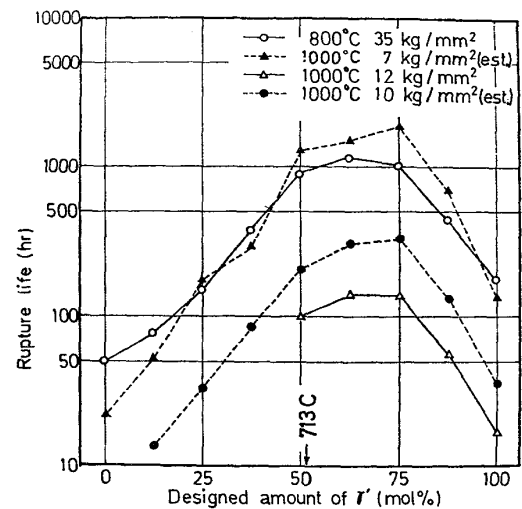


Fig. 6. Relationship between designed amount of γ' and creep rupture strength.

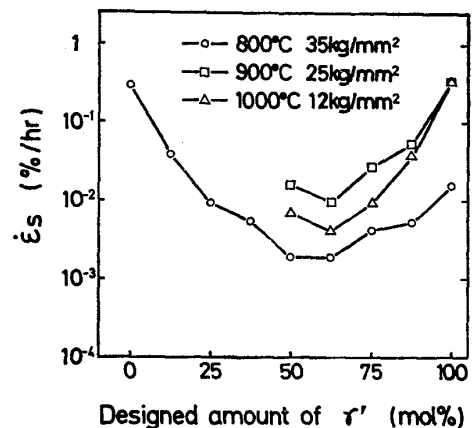


Fig. 7. Relationship between designed amount of γ' and minimum creep rate, $\dot{\epsilon}_s$.

γ' と粒界 γ' の合計量が急激に増加し、それとともにクリープ変形抵抗は低下する。共晶 γ' は、TM-20 合金の場合、Photo. 1 に示したように 30 μ 程度の単相の γ' となつており、それ自体のクリープ変形抵抗は γ' 100 mol% に設計した合金 TM-21 と同じになつてはいると考えねばならない。このような無析出領域が存在すると、それが γ' であろうとも合金のクリープ変形抵抗は大幅に低下することがわかる。

以上に述べたとおり、本実験合金のクリープ破断強度を決定する最大の要因は、クリープ変形抵抗であるが、粒界形状の影響も無視できない。設計 γ' 量 62.5 または 50 mol% の合金と同 75 mol% の合金とを比較すると、後者の方がすべての試験条件で定常クリープ速度は大きい。それにもかかわらず、 γ' 75 mol% の合金の破断寿命は γ' 62.5 mol% の合金と同等、50 mol% の合金との比較ではむしろ長くなつてはいる。すなわち破断強度のピークは、定常クリープ速度の谷に比べてやや γ'

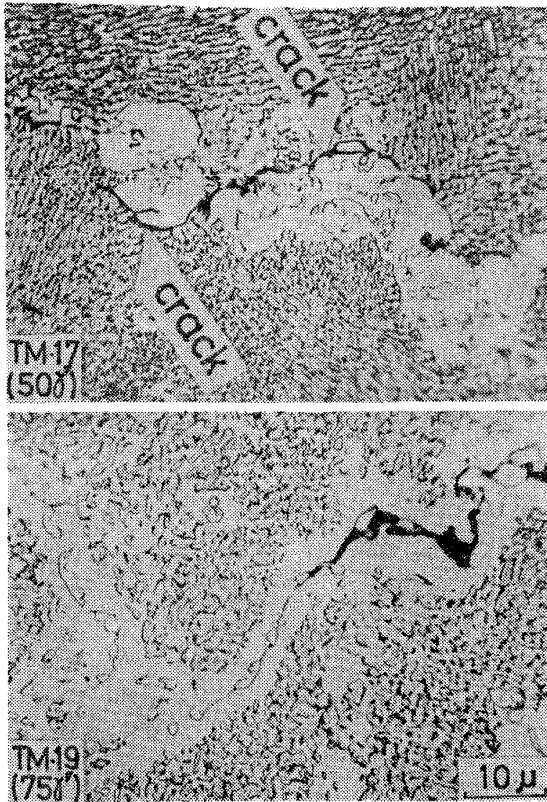


Photo. 3. Two types of intergranular cracking observed after creep rupture test at 1000°C and 12 kg/mm², etched in glyceric acid. Carbides in grain boundary γ' are $M_{23}C_6$.

よりある。著者らはこの原因が粒界の形状の差にあるのではないかと考えた。

Photo. 3 は合金 TM-17 (50 mol% γ') と合金 TM-19 (75 mol% γ') の 1000°C 12 kg/mm² でのクリープ破断試験後の試験片に見られたクラックである。本実験の合金はすべて粒界割れであるが、その形態は設計 γ' 62.5 mol% をさかいとして 2 つの形態に分類できる。先に Photo. 2 でも示したが、 γ' 量が 50 mol% 以下の場合には、粒界 γ' は一方の粒から他方の粒へと交互にノジュールとして成長しており、粒界面はノジュール先端に移動している。界面はなめらかで $M_{23}C_6$ 炭化物も界面にはほとんど存在しない。このために、クラックが容易に進行するものと考えられる。

一方、 γ' 量が 75 mol% 以上では、粒界面に $M_{23}C_6$ 炭化物が析出し両側に帯状に粒界 γ' が析出している。したがって、クラックは炭化物をぬって進行することになり、炭化物のクラック成長に対する抑制作用が効果的に働いて、破断強度が大きくなったものと考えられる。

4. 考 察

4.1 γ と γ' の量比、組成について

実験結果で述べたように時効 (1000°C, 200h, W. Q.) することにより γ と γ' の量比はほぼ設計どおりになり、このときの γ と γ' の組成もおおむね設計値に近い値となったが、Cr, Al, Nb 濃度は系統的な変化を示した。ここでは、その原因として示した Fig. 4 について多次元空間での幾何学的な背景を明らかにする。

温度一定のもとでの n 元状態図を n 次元直交座標空間に表わすことにする。このとき、合金組成は $c_1+c_2+\dots+c_i+\dots+c_n=100$ (c_i は元素 i の濃度 at%) なる式で表わされる ($n-1$) 次元空間すなわち超平面上に存在する。

Table 1 に示した 713C 合金の γ と γ' の組成は Ni, Cr, Al, Mo, Ti の 5 元素からなっており、5 次元直交座標空間に表示することができる。これらを、原点からの位置ベクトルとして

$$\vec{OG}_0 = \begin{bmatrix} 63.61 \\ 24.32 \\ 8.11 \\ 3.86 \\ 0.11 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \vec{OP}_0 = \begin{bmatrix} 73.01 \\ 3.47 \\ 19.2 \\ 1.49 \\ 1.33 \\ 1.49 \end{bmatrix}$$

と列ベクトルで表わしておく。ここに、 \vec{OG}_0 は γ 、 \vec{OP}_0 は γ' 組成 (設計値) の位置ベクトルを表わし、成分は 1 行目より Ni, Cr, Al, Mo, Ti, Nb の濃度 (at%) である。

このとき、 γ 組成を起点とし γ' 組成を終点とするベクトルすなわち結線のベクトル \vec{G}_0P_0 は

$$\vec{G}_0P_0 = \vec{OP}_0 - \vec{OG}_0 = \begin{bmatrix} 9.4 \\ -20.85 \\ 11.09 \\ -2.37 \\ 1.22 \\ 1.49 \end{bmatrix}$$

と表わされその絶対値は各成分の平方和の開平として

$$|\vec{G}_0P_0| = 25.60$$

となり、これが設計した結線の長さ (単位 at%) である。本実験合金で、 γ と γ' の両方の組成を実測することができたのは TM-24 合金 (設計 γ' 量 25 mol%) のみであった。この γ 、 γ' 組成の位置ベクトルをそれぞれ \vec{OG}_{24} 、 \vec{OP}_{24} とし Table 3 の値を代入すると結線のベクトルとその絶対値が次のように求まる。

$$\vec{G}_{24}P_{24} = \vec{OP}_{24} - \vec{OG}_{24} = \begin{bmatrix} 7.57 \\ -16.7 \\ 9.06 \\ -2.2 \\ 1.36 \\ 0.89 \end{bmatrix}, \quad |\vec{G}_{24}P_{24}| = 20.63$$

以上より、まず結線の長さは設計よりも TM-24 合金の実測の方が短くなっていることがわかる。

一方、2 つのベクトル (かりに \vec{A} 、 \vec{B} とする) のなす

Table 3. Compositions (at%) of γ and γ' phases in alloy TM-24, 22, 20 after aging (1000°C, 200h, W.Q.), analyzed quantitatively by EPMA

Alloy No.	γ' mol%	Phase	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Ni
TM-24	25	γ	23.77	3.75	8.17	0.22	0.34	63.94
		γ'	7.07	1.55	17.23	1.58	1.23	71.51
TM-22	0	γ	24.22	3.66	7.81	0.22	0.18	64.09
TM-20	87.5	γ'	4.76	1.20	18.54	1.70	1.62	72.35

角度 θ は、ベクトル解析学の教えるところにより

$$\cos\theta = \frac{a_1b_1 + a_2b_2 + \dots + a_nb_n}{|\vec{A}| \cdot |\vec{B}|} \quad \dots \dots \dots (3)$$

と表わされる。ここに、 a_i , b_i はそれぞれベクトル \vec{A} , \vec{B} の i 成分である。(3)式をベクトル $\vec{G}_0\vec{P}_0$, $\vec{G}_{24}\vec{P}_{24}$ に適用することにより設計した結線と TM-24 合金で実測された結線のなす角 (Fig. 4 の θ_1) が求まる。計算によればその値は 1.6° となり、ベクトルの方向はかなりよく一致していると言えよう。

次にベクトル $\vec{G}_{22}\vec{G}_{24}$, および $\vec{P}_{24}\vec{P}_{20}$ と TM-24 合金の結線のベクトルのなす角 (それぞれ Fig. 4 の θ_2 と θ_3) を Table 3 の値を用いて計算すると $\theta_2 = 41.8^\circ$, $\theta_3 = 7.1^\circ$ が得られる。つまり、TM-24 合金の結線は γ' への γ の固溶限の線 (多次元空間中の) と 7.1° という小さい角度で交っていることがわかる。

以上の解析により、1) 設計した結線は TM-24 合金で実測された結線より長く、2) 両者の方向はわずかに異なっていること、および 3) 実測結線は γ' への γ の固溶限の線と小さな角度で交っていることがわかった。これらはすべて Fig. 4 を裏付けるものであり、結局 Fig. 3 に表れた γ と γ' の組成の系統的な変化は、1000°C における真の結線と設計した結線の方向のずれに起因すると考えられる。

結線のずれの原因の1つとして、KRIEGE のデータが as cast 材によるものであるための凝固偏析が考えられる。つまり、デンドライト枝間隔の周期で変化する γ , γ' 組成の平均値が得られていると考えられ、本実験のように一定温度で時効した場合とでは γ と γ' の組成がある程度異なるのはやむをえないであろう。一方、本実験の場合 γ , または γ' の組成を測定できる場所は限られており、1000°C で時効しているとはいえある程度局所的な組成が得られている可能性があり、設計組成とのずれの原因の1つとなつているとも考えられる。

4.2 炭化物反応について

1000°C で時効中に $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$ なる反応が生じることを先に述べたが、ここではこの反応をより定量的にとらえることを試みた。

MC の組成は TM-21 合金 (設計 γ' 100 mol%) の時効材に残った粗大 MC の EPMA 定量分析により、(Nb_{0.57}Ti_{0.26}Mo_{0.17})C と表わされることがわかった。M₂₃C₆ 炭化物は MC 炭化物に比べて微細で EPMA での定量は困難であつたが、Cr が主体で Mo を含み、これ以外の元素濃度は少なくとも γ' よりかなり低いことがわかった。したがって、W を含まない合金中の M₂₃C₆ 組成として本合金設計でも用いた Cr₂₁Mo₂C₆¹⁾ となつていと仮定して計算を行うことにする。さらに as cast では C はすべて MC を形成し、1000°C で 200 h 時効後はすべて M₂₃C₆ に変化すると仮定すると、as cast 材と時効材の ($\gamma + \gamma'$) 組成を計算することができる。TM-24 合金 (25 mol% γ') についてこれらを計算したところ Table 4 のような組成が得られた。このときの組成変化 (as cast から時効材へ) のベクトルを \vec{C}_{24} とすると、その成分は ($\gamma + \gamma'$) 組成の差として表わされ

$$\vec{C}_{24} = \begin{bmatrix} 1.39 \\ -2.201 \\ 0.229 \\ -0.052 \\ 0.202 \\ 0.432 \end{bmatrix}, \quad |\vec{C}_{24}| = 2.66$$

となる。このベクトルと TM-24 合金の結線のベクトル $\vec{G}_{24}\vec{P}_{24}$ のなす角度が 0° ならば、炭化物が MC から M₂₃C₆ に変化したとき γ と γ' それぞれの組成は変化せず粒界 γ' が生成した分だけ γ' 量が増加することになる。しかし \vec{C}_{24} と $\vec{G}_{24}\vec{P}_{24}$ の角度を計算したところ 23.9° という値が得られ、 γ' 量だけでなく γ と γ' の組成も変化することがわかる。

Table 4 の組成より、MONGEAU ら⁹⁾ の提案する方法; すなわち全元素の分配比 (γ' 中濃度と γ 中濃度の比) により γ と γ' の量比を計算する方法で求めた γ' 量は、as cast の場合 19.9 mol%, 時効後は 32.1 mol% となつた。この差約 12 mol% が粒界 γ' として析出す

Table 4. Composition (at%) change of ($\gamma+\gamma'$) in TM-24(25 mol% γ') by carbide reaction.

Alloy	Carbide	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Ni
TM-24	MC only	20.195	3.230	10.769	0.406	0.133	65.268
	M ₂₃ C ₆ only	17.994	3.178	10.998	0.608	0.565	66.658

ることになる。しかし TM-24 合金 (25 mol% γ') の場合, as cast ですでにかなりの量の M₂₃C₆ が存在した (Fig. 5) ために粒界 γ' 量は計算値より小さい (Fig. 2)。設計 γ' 量の多い合金, たとえば TM-19, 20 などは粒界 γ' 量が 20 vol% またはこれ以上に達している。これは, 粒内に析出した γ' 粒子の間を埋めるように粒界 γ' が発達するので, 見かけ上粒界 γ' が多く観察されるためである。

4.3 本合金設計の利用

本合金設計で得られた結果を今後合金開発に利用する方法は大きく分けて次の2つが考えられる。

- 1) 既存の実用合金に適用し, γ' 量増加によるクリープ強度の向上を図る。
 - 2) 新規に合金を開発するにあたって, γ' 量を 65 mol% に固定して析出強化量を最大としたうえで, γ と γ' を最大限に固溶強化してクリープ強度を向上させる。
- 1) の方法の利点は, 実用合金が多数の実験によつて経験的に得られたものでありその γ と γ' は安定で強度も十分大きく格子定数の mismatch も小さくなつていてと考えられることから, その量比のみを変化させることにより以上にあげた性質を損うことなく析出強化量を増加させることができる点にある。
- 2) の方法では, この種の合金のクリープ強度を上げるのに最も重要な3つの要素, すなわち γ' による析出強化, γ と γ' 両相の固溶強化, および γ と γ' の適合性 (平衡することはもちろん格子定数の mismatch も小さくしなければならない) のうち第1の要素を固定できたことになり, 開発の能率は大幅に向上すると考えられる。

5. 結 言

Inconel 713C 合金の γ - γ' 結線上にある一連の Ni 基耐熱合金を設計することにより, γ と γ' の組成を変えずに量比のみ変化させ, γ' 量増加によるクリープ強度の改善を図るとともに, γ' 量とクリープ強度の関係

を調べた。その結果以下のことが明らかになつた。

- 1) γ' 析出強化型 Ni 基耐熱合金は γ' 量が約 65 mol% のときに最高のクリープ破断強度を示す。
- 2) γ' 量が 75 mol% を超えると, 共晶 γ' と粒界 γ' の合計量が急激に増加し, これにともなつてクリープ破断強度が低下する。
- 3) クリープ変形抵抗だけでなく粒界形状もクリープ破断強度に影響する。

終りに, クリープ試験片の鑄造に多大な協力をいただいた当研究所の溶解圧延班の方々特に本多均一, 佐久間信夫両技官とクリープ破断試験を担当された中沢静夫, 古屋宣明両技官に感謝の意を表します。また, EPMA の補正計算をお引き受けいただいた金属化学研究部主任研究官大野勝美博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. F. DECKER: Symposium on Steel Strengthening Mechanisms, Climax Molybdenum Company, May 1969, Greenwich, Connecticut, U S A, p. 147
- 2) O. H. KRIEGE and J. M. BARIS: Trans. ASM, 62 (1969) p. 195
- 3) H. E. COLLINS: Trans. ASM, 62 (1969) p. 82
- 4) J. W. COLBY: Proc. 6th Nat. Conf. Electron Probe Anal. (1971), "MAGIC IV-A New Improved Version of MAGIC"
- 5) J. M. OBLAK, J. E. DOHERTY, A. F. GIAMEI, and B. H. KEAR: Met. Trans. 5, May (1974), p. 1252
- 6) R. F. MEHL (Ed.): Metals Handbook, 8th Ed. Vol. 7, p. 191
- 7) C. T. SIMS and W. C. HAGEL (Ed.): The Superalloys, p. 56 (New York, 1972)
- 8) A. TAYLOR: Trans. AIME, J. Met., Oct. (1956), p. 1365
- 9) D. E. MONGEAU and W. WELLACE: Scripta Met. 9 (1975), p. 1185