

© 1985 ISIJ

Ni 基超耐熱合金 IN-100 の凝固挙動

論文

村田 純教*・湯川 夏夫*・野田 俊治*²・三谷 状士*³

Solidification Behavior of a Nickel-base Superalloy, IN-100

Yoshinori MURATA, Natsuo YUKAWA, Toshiharu NODA and Takashi MITANI

Synopsis :

Solidification behavior of IN-100 and effect of alloying elements on it were investigated by means of differential thermal analysis (DTA), microstructural observation, X-ray diffraction, and EPMA analysis.

In alloy IN-100, it was revealed that six phase reactions took place successively during cooling from melt. These reactions and the onset temperatures were as follows, 1) $L \rightarrow \gamma$ (1 329°C), 2) $L \rightarrow \gamma + MC(D)$ (1 319°C), 3) $L \rightarrow \gamma + MC(ID)$ (1 310°C), 4) $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ (1 259°C), 5) $\gamma\gamma' \rightarrow$ (1 210°C), and 6) $L \rightarrow \gamma + M_3B_2$ (1 200°C), where L is melt, γ is fcc phase. $MC(D)$ and $MC(ID)$ denote MC carbides formed among dendrite arms and interdendritic regions, respectively. γ' is $L1_2$ type ordered phase and M_3B_2 denotes boride phase.

The occurrence of two kinds of carbide reactions ((2) and (3)) and M_3B_2 eutectic reaction ((6)) was identified for the first time in this study. SEM observation on the carbides, which were embossed on the γ matrix by an electrolytic etching, showed that the carbides had three types of morphology. These were blocky, lattice-like and flaky in shape. It was found that the blocky carbides were contained in $MC(D)$, while the lattice-like and flaky carbides were frequently found in $MC(ID)$. The influence of C, Al, Ti, and B on the above phase reactions and solidified structure was also clarified.

1. 結 言

Ni 基铸造超耐熱合金は各種耐熱合金の中でも高い強度を持つとともに、高温における表面あるいは組織の安定性に優れており、ガスタービンブレードなどに広く用いられている。これら铸造合金の諸特性はその凝固組織に大きく左右され、欠陥の成因あるいは铸造性の良否などを検討する上でも、それら各合金の凝固挙動を十分に把握する必要がある。

これらの合金のうち IN-100 は約 65 vol% の γ' ($L1_2$ 型規則格子) 相を含む析出硬化型合金で、低い密度とともに高い強度などの優れた諸特性を有し、古くからジェットエンジン等に多用されている。本合金の研究は多くなされておられ、従来凝固過程あるいは凝固組織に関しても武田ら^{1)~3)}、BURTON⁴⁾、OUICHOU ら⁵⁾⁶⁾ および LAMBERIGTS⁷⁾ によつてなされているが、いまだ十分解明されているとは言い難い。そこで本研究では IN-100 合金の凝固および析出反応を明らかにするとともに、各反応に及ぼす合金元素の影響を検討した。

2. 試料および実験方法

実験に用いた IN-100 合金の化学組成を Table 1 に示す。これらは IN-100 母合金とそれにそれぞれ C, Al, Ti および B を微量単独添加 (著者らはこれをドーピング (doping) と呼んでいる) したもので、添加合金について添加量を備考に、添加量を含む全量を 100% として計算した配合組成をそれぞれ () で示してある。表の最下段に本合金に対する航空宇宙材料規格 (AMS) の組成範囲を示してあるが、各元素の添加量は規格組成の上限にほぼ等しいか、それをわずかに超える程度である。

母合金 (No. 1) 以外の試料の溶製には改良型トリアーク炉を用いた。本炉は 3 本の非消耗タングステン電極を用いるアーク炉で、REED⁸⁾ が開発したものを著者らがさらに高性能に改良したもので⁹⁾、融点約 3 800°C までの金属、セラミックスの溶製、およびチャクラスキー法による単結晶の作製が可能である。99.99% のアルゴンを Ti ゲッターで純化した雰囲気中で約 15 g の母合金と添加元素を溶解しボタンインゴットを作製した。こ

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 4 月 12 日受付 (Received Apr. 12, 1984)

* 豊橋技術科学大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibi-rigaoka Tenpaku-cho Toyohashi 440)

*² 豊橋技術科学大学大学院 (現: 大同特殊鋼(株)) (Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now Daido Steel Co., Ltd.)

*³ 豊橋技術科学大学大学院 (現: 不二越(株)) (Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now Nachi-Fujikoshi Corp.)

Table 1. Chemical compositions of IN-100 alloys used in this study. (wt%)

Alloy number	Cr	Co	Mo	Ti	Al	V	C	B	Zr	Ni	Remarks
1 ¹⁾	8.80	14.19	2.98	4.84	5.62	0.79	0.17	0.016	0.04	bal.	Mother alloy
R ²⁾	8.78	14.01	2.85	4.64	5.72	0.73	0.16	0.011	0.04	bal.	Remelted the above ⁵⁾
2	nm ³⁾	nm	nm	nm	nm	nm	(0.25) ⁴⁾	nm	nm	nm	0.08% C added
3	nm	nm	nm	nm	(6.03)	nm	nm	nm	nm	nm	0.44% Al added
4	nm	nm	nm	nm	(6.67)	nm	nm	nm	nm	nm	1.12% Al added
5	nm	nm	nm	(5.31)	nm	nm	nm	nm	nm	nm	0.50% Ti added
6	nm	nm	nm	(5.78)	nm	nm	nm	nm	nm	nm	1.00% Ti added
7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	(0.038)	nm	nm	0.022% B added
8	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	(0.052)	nm	nm	0.036% B added
AMS ⁶⁾	8	13	2	4.5	5	0.7	0.15	0.01	0.03	bal.	
	11	17	4	5.0	6	1.2	0.2	0.02	0.09		

1) Impurities: 0.02%Si, 0.004%P, 0.002%S, 0.06%Fe, 0.05%W, 0.0008%N, 0.0010%O

2) Impurities: 0.02%Si, 0.004%P, 0.001%S, 0.06%Fe, 0.05%W, 0.0008%N, 0.0009%O

3) Not modified

4) Amounts in () denote matched composition

5) Remelting was carried out by using tri-arc furnace in a purified argon

6) Aerospace Material Specification

の際均一化のために3~4回の反転再溶解を行った。表中の合金Rは同じ条件で溶解した母合金の組成で、再溶解によつてN, Oなどのガス元素や、電極からのWの混入、および合金組成の変動がないことを示している。また溶解前後で重量の変化は0.01%程度であった。これらのことからNo. 2~8の添加合金についても、添加元素以外の合金元素の組成変動は無視しうるものと考えられる。

示差熱分析(以下DTAと略す)測定には真空理工(株)製のDT-1500Hを用いた。ボタンインゴットから放電加工によつて切り出した試料を、高純アルミナ製のマイクロセル($\phi 3.9 \times 4.5$ mm)に装入し、純化アルゴン雰囲気中で測定を行った。この場合、基準物質として空のアルミナセルを用いた。試料重量および加熱・冷却速度は測定精度に大きく影響するが、予備実験の結果から、それらをそれぞれ0.2gおよび5°C/minとした。反応温度の決定には国際熱分析連盟の方法に従つて¹⁰⁾、DTA冷却曲線におけるピークの立ち上がり点の温度を採用した。温度の補正にはAuおよびNiを用いた。

凝固および析出反応は高温より急冷した試料の組織観察によつて決定した。本実験で行つた2種の急冷実験の熱処理図を、DTA曲線の模式図と対応させてFig. 1に示す。一つはDTA後の試料を高純アルミナ製のマイクロセル($\phi 5.3 \times 10.3$ mm, 試料重量約1g)に入れ、各反応ピークの上下の温度まで再加熱し、その温度で15min保持したのち、アルミナセルごと氷水中へ落下焼入れするもので(Fig. 1(a))、以下これを再加熱急冷とよぶ。他の一つは1400°Cに5min保持したのち2°C/minの冷却速度でDTAを行い、各反応ピークが現れた直後に炉の通電を止め、比較的急速に冷却を行うもので、以下これをDTA途中急冷とよぶ。この場合の冷却速度は約30°C/minであった。

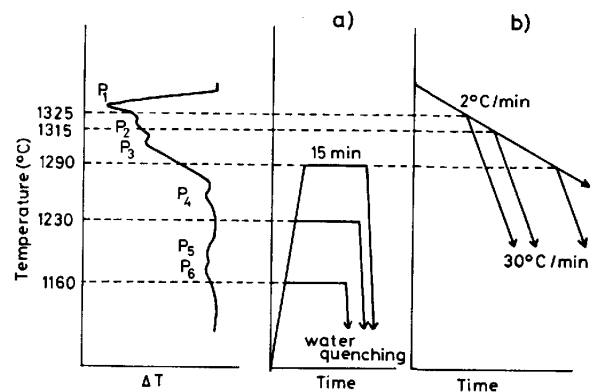


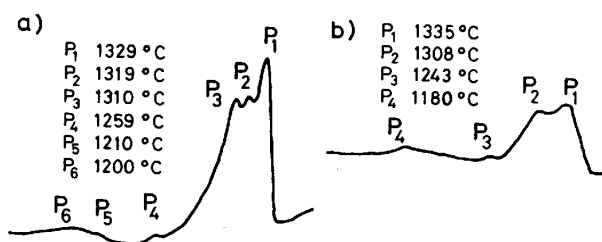
Fig. 1. Schematic diagram of heat treatment for identifying solidification behavior.

DTA および急冷処理後の試料を、15% 硫酸エタノール溶液を用いて3~5Vで電解腐食し、組織観察を行った。また母合金(No. 1)およびB添加合金(No. 7および8)については、EPMA(EDX)分析および電解抽出残渣のX線回折を行った。電解抽出には10%塩酸+1%酒石酸メタノール溶液を用い、電流密度50~100 mA/cm²で行つた。

3. 実験結果および考察

3.1 IN-100合金のDTA曲線とDTA後の組織

Fig. 2に母合金(No. 1)の代表的なDTA冷却曲線をBURTON⁴⁾によるもの(加熱・冷却速度:10°C/min, 試料重量:0.15g, 組成:9.5Cr, 15.0Co, 3.0Mo, 4.5Ti, 5.5Al, 1.0V, 0.18C, 0.014B, 0.06Zr, bal. Ni)と対比して示す。まず、a)のわれわれの実験で得られたものでは、約1350~1150°Cの温度範囲にP₁~P₆の6つのピークが認められた。一方、BURTONによつて得られたb)では、a)のDTA曲線上のP₂およびP₃、ならびにP₅およびP₆に相当する各ピーク



a) Present study (No. 1), b) after BURTON.
Fig. 2. DTA thermograms of IN-100 alloy.



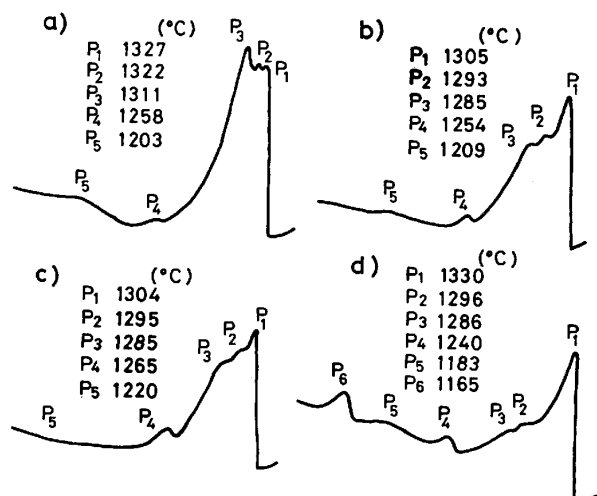
Photo. 1. Microstructure of IN-100 alloy (No. 1) after DTA.

が分離されておらず、全体で四つのピークが現れているのみである。この差は試料組成、測定装置あるいは測定条件の違いによると思われるが、本実験の方が高精度であるといえる。

母合金について得られた DTA 後の組織を Photo. 1 に示す。写真中の黒い不定形粒状、あるいは細長い相は MC 炭化物であり、粒界の白い相は $\gamma + \gamma'$ 共晶相¹¹⁾、徐冷によつて γ' 相が塊状化している。さらに粒内の γ 相中には γ' 相が微細に析出している。これらの相の生成に伴つて、DTA 曲線の各ピークが現れたと考えられる。そこでこれら各相の生成に関係が深く、微量でも凝固反応に大きく影響を及ぼすと考えられる C, Al, Ti および B の 4 種の元素を選び、それぞれ母合金に単独添加し、DTA 曲線および組織に及ぼす影響を調べた。

3.2 凝固挙動に及ぼす C, Al, Ti および B の影響

各元素を微量添加した合金の DTA 冷却曲線の代表例を Fig. 3 に示す。まず a) の C を 0.08% 添加した合金 (No. 2) の DTA 曲線では、Fig. 2 (a) に示した母合金のそれに比べ P_2 および P_3 の各ピーク高さが上昇し、いずれも P_1 を超えるが、特に後者の上昇が著しい。このことから P_2 および P_3 のピークは炭化物生成反応に基づいて生じたことが明らかである。b) の Al を 1.12% 添加した合金 (No. 4) では母合金の DTA 曲線に比べ P_2 および P_3 が P_1 に対して低くなり、や



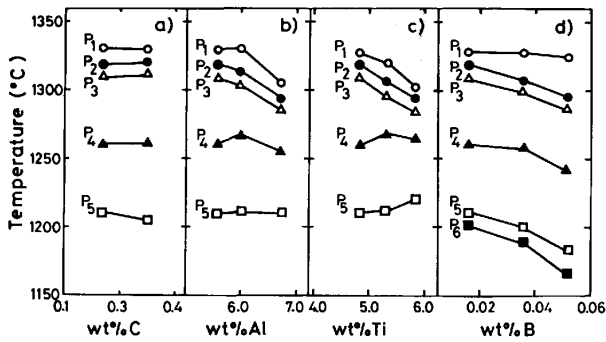
a) 0.08% C added (No. 2), b) 1.12% Al added (No. 4),
c) 1.00% Ti added (No. 6), d) 0.036% B added (No. 8).
Fig. 3. Effect of C, Al, Ti and B on DTA thermogram of IN-100 alloy.

やなだらかになるとともに、 P_4 および P_5 の両ピークがやや顕著となる。1.00% Ti を添加した合金 (No. 6) の DTA 曲線 (c) の傾向は Al 添加合金の場合とほぼ同様であるが、特に P_4 ピークが高くなる。0.036% B を添加した合金 (No. 8) の DTA 曲線 (d) では母合金のそれに比べると、 P_2 および P_3 の両ピークの高さが著しく低くなるとともに低温側にずれ、 P_6 が顕著に高くなる。特に P_6 のピークが B 添加によつて大きくなることから、これがホウ化物の生成に基づくことが明らかである。この場合のほう化物は後述するように M_3B_2 である。

Fig. 3(a)~(c) の DTA 曲線には P_6 が見られないが、これは P_6 が極めて小さいこと、およびピーク温度が近くブロードな P_5 と重なっているためと考えられる。

Fig. 4 は DTA 曲線の各ピーク温度を、それぞれの元素量に対してプロットしたものである。まず a) の C 添加ではピーク温度は、 P_5 以外ほとんど C 量によつて変化しない。b) の Al 添加では、含有量の増加によつて $P_1 \sim P_4$ の温度はしだいに低下するが、 P_5 はほとんど変化しない。c) の Ti 添加の場合も上記 Al の場合とほぼ同様である。B 添加の場合は d) に見られるように P_1 の温度はほとんど変化しないが、それ以外のピーク温度は添加量とともに低下し、特に P_2 および P_3 の炭化物生成に基づくピークは、B 量の 0.01% 増大に対し約 6°C の著しい低下を示す。

B の添加は Ni 基鋳造合金の鋳造性を向上させ、微小空孔 (microporosity) の生成を抑制することはよく知ら



a) C added, b) Al added, c) Ti added, d) B added.
 Fig. 4. Effect of C, Al, Ti and B on the DTA peak temperatures of IN-1000.

れている。OUICHOU ら⁵⁾によればBの添加は凝固時の液相率（凝固途中のある時期における残液の割合）の上昇をもたらす、その結果凝固途中における残液の透過流動性（permeability）を良くするとともに、凝固収縮に伴う微小空孔の生成を抑制するとして、透過流動性は溶湯径路の断面積に比例するので、凝固途中においてデンドライトアーム間で共晶が生成すると、いわゆる閉塞効果（cork effect）によつて透過流動性は著しく低下する¹²⁾。上述のB添加試料（Fig. 4(d)）において初晶反応 P_1 の温度は添加量とともにあまり変化しないが、他の各反応に基づく $P_2 \sim P_6$ の温度が低下する。このことはBが低温側における液相率の上昇をもたらすことを示している。

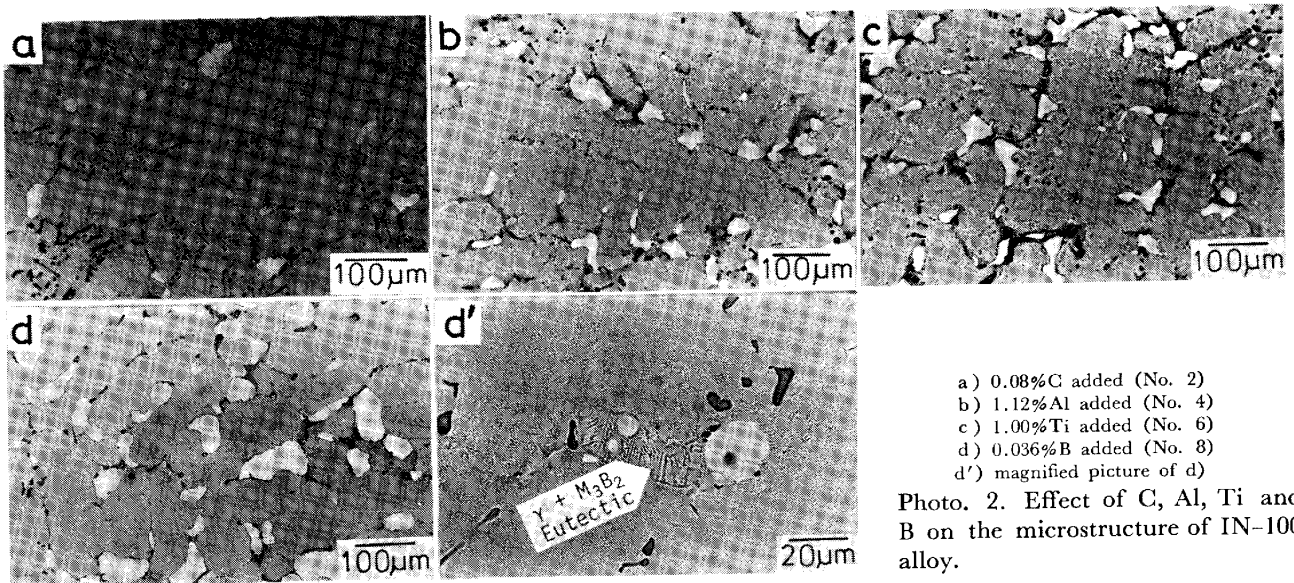
各元素を添加した合金についての DTA 後の組織の代表例を Photo. 2 に示す。a) の C 添加合金では Photo. 1 の母合金に比べ、黒色に見える炭化物の量が著しく増大しているが、これらの炭化物は後述の X 線回折によつ

て、NaCl 型構造の MC 炭化物であることが同定された。ここで a) の組織について詳しく見ると、一次デンドライトアーム間に晶出した MC と、各デンドライト間に晶出した MC とがある。以下前者を Dendritic Carbide と呼び MC(D) で示し、後者を Interdendritic Carbide と呼び MC(ID) で表す。前述の C 添加合金の DTA 曲線 (Fig. 3(a)) で母合金のそれに比べ P_2 および P_3 の両ピークが大きくなったことを併せ考えると、 P_2 は MC(D)、 P_3 は MC(ID) の生成にそれぞれ対応しているものと考えられる。

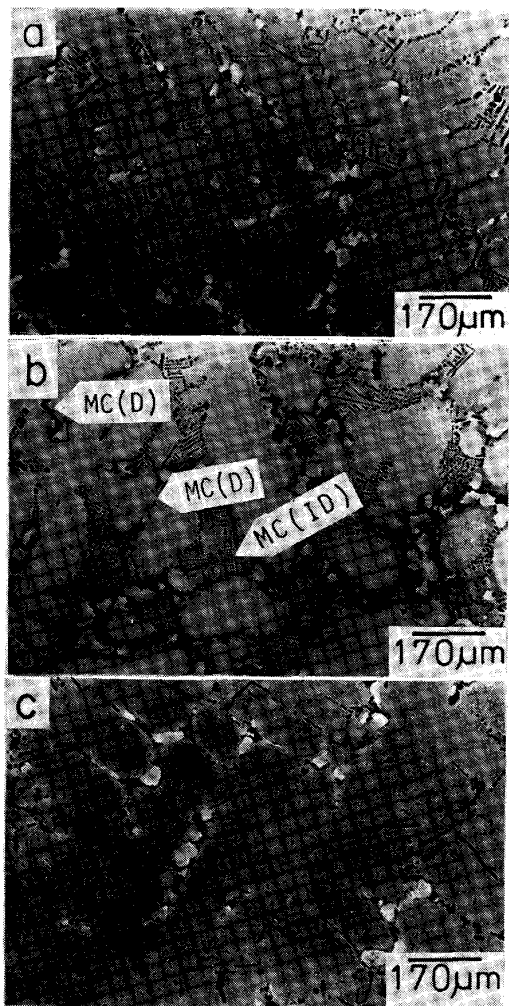
Photo. 2b) および c) の Al および Ti 添加合金では、両者ともほぼ同様な組織を示す。すなわち Photo. 1 の母合金に比べ白色塊状にみえる共晶 γ' 相の量が多くなっている。Al あるいは Ti の添加によつて、いずれも P_4 のピーク高さが増大していることを考えると、 P_4 が $\gamma + \gamma'$ 共晶によつて生じるピークであると判定される。d) は B 添加合金の組織で、母合金のそれに比べ $\gamma + \gamma'$ 共晶の量が著しく増加していると同時に、炭化物の量が減少している。このことは B 添加合金の DTA 曲線において P_4 のピーク高さが増大し、 P_2 および P_3 のピーク高さが低下していることとよく対応する。d') は d) の一部を拡大したものであるが $\gamma + \gamma'$ 共晶の近傍に新たな共晶相が見られる。この相は M_3B_2 ほう化物であり、この相の生成が DTA 曲線の P_6 ピークの出現と対応している (Fig. 3(d))。

3.3 急冷試料の組織解析による各反応の同定

Photo. 3 は DTA 途中急冷を行つた試料の組織である。 P_1 ピーク直後に急冷した a) では γ 初晶とその間を $\gamma + MC$ の共晶が急冷されてできた細かい MC が



a) 0.08% C added (No. 2)
 b) 1.12% Al added (No. 4)
 c) 1.00% Ti added (No. 6)
 d) 0.036% B added (No. 8)
 d') magnified picture of d)
 Photo. 2. Effect of C, Al, Ti and B on the microstructure of IN-100 alloy.



a) 1325°C, b) 1315°C, c) 1290°C.

Photo. 3. Microstructure of IN-100(No. 1) rapidly cooled from the temperatures just below P_1 , P_2 and P_3 during DTA.

埋めた組織となつている。γ 初晶のデンドライトアーム間、および各デンドライト間にこの共晶組織が認められる。一方、 P_2 と P_3 の間の温度から急冷した b) では、γ 初晶のデンドライトアーム間に生成した MC(D) は凝集しているが、各デンドライト間の MC(ID) は急冷によつてできた共晶組織を示している。このことはデンドライトアーム間にできた MC(D) が P_2 の反応で生じていることを示唆するとともに、この温度では MC(DI) がまだ生じていなかったことを示している。 P_3 より低い温度から急冷した c) では、炭化物は MC(D) および MC(ID) いずれも凝集した組織となつており、すでにこの温度では MC(D), MC(ID) とともに生成していたことがわかる。

Photo. 4 は再加熱急冷を行つた試料の組織で、急冷の温度位置を模式的に DTA 曲線とともに示してある。

P_6 より下の 1160°C まで再加熱した組織の c) および c') では粒界初期溶融 (incipient melting) は起こつておらず、粒内の γ' 粒子も残存している。 P_5 の温度より高い 1230°C まで再加熱した b) では、γ+γ' 共晶に隣接した箇所で M_3B_2 共晶の粒界初期溶融が起こつており、この部分が最終的に凝固したものであることがわかる。拡大写真の b') を見ると粒内では一部 γ' 相の析出粒子が残っているが、急冷された表面付近ではほぼ γ 単相を呈し、析出 γ' 相が γ 相中に固溶したことを示している。このことから P_5 ピークは γ 相中から γ' 相が析出する反応によるものであると結論される。 P_4 の温度以上の 1290°C まで加熱した a) では、共晶 γ' 相が溶融して γ' 相の急冷固溶体となつており、 P_4 が γ+γ' 共晶の反応によるものであることがここでも確認された。

3.4 炭化物およびほう化物の同定

母合金(No. 1) の電解抽出残渣について行つた X 線回折の結果を Table 2 に示す。表に見るように、格子定数 $a=4.31\text{Å}$ の MC 炭化物のみが検出された。

すでに述べたように MC 炭化物には生成過程の相違によつて MC(D) と MC(ID) の二種類あるが、それらについて EPMA 分析を行つた結果を Table 3 に示す。表において Ni, Co および Cr は地質からの散乱 X 線によると考えられ、それらを除外して考えると MC 炭化物の組成はほぼ $(Ti_{0.80} Mo_{0.15} V_{0.05}) C$ であり、MC(D) と MC(ID) の両者について組成の差はほとんどなかった。

B 添加合金 (No. 8) の DTA 試料の電解抽出残渣につき X 線回折を行つた結果を Table 4 に示す。格子定数 $a=5.70\text{Å}$, $c=3.05\text{Å}$, $c/a=0.535$ の正方晶の構造をもつ M_3B_2 ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ が MC 炭化物とともに存在することがわかつた。

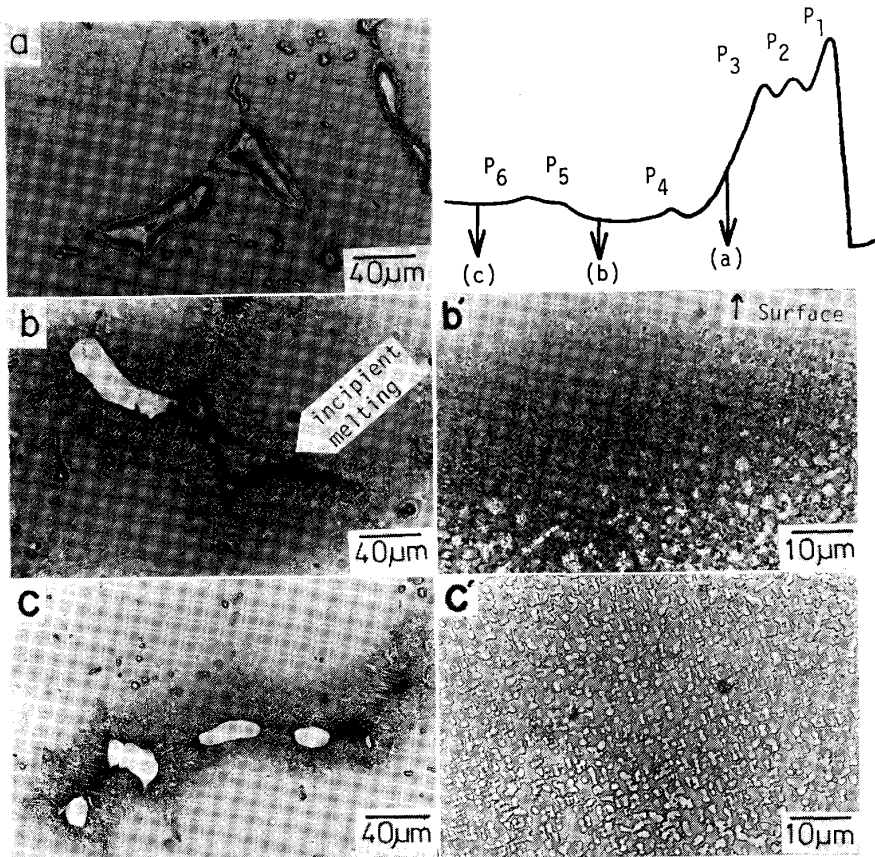
3.5 MC 炭化物の形態

従来、Ni 基鋳造超耐熱合金における MC 炭化物には、blocky および script の二つの型があり、これらのうち後者の生成は強度、特に靱性の低下をきたすことが知られている⁽¹⁵⁾。しかし研磨した試料断面の観察ではこ

Table 2. Result of X-ray diffraction of extracted MC carbide.

hkl	d (Å)	I/I ₀
111	2.49	80
200	2.16	100
220	1.53	40
311	1.30	30
222	1.25	20

$a=4.31\text{Å}$



a) 1290°C, b) 1230°C, c) 1160°C, b') magnified picture of b), c') magnified picture of c).

Photo. 4. Microstructure of IN-100 (No. 1) after water quenching from the temperatures just below P₃, P₄ and P₆ (holding time, 15 min).

Table 3. Result of EPMA analysis of MC carbides, at%.

No.	Ti	Mo	V	Ni	Co	Cr	C
MC (ID)	1	39.86	6.58	1.81	0.98	0.20	0.59
	2	39.93	6.58	1.52	1.20	0.20	0.60
	3	39.59	7.11	1.46	0.94	0.20	0.65
MC (D)	4	39.85	6.79	1.70	0.89	0.20	0.65
	5	38.81	7.17	2.13	0.96	0.23	0.68
	6	39.0	6.96	2.07	1.08	0.21	0.68

Table 4. Result of X-ray diffraction of extracted boride in alloy No. 8.

hkl	d (Å)	I/I ₀
210	2.56	80
201	2.09	80
211	1.97	100
411	1.25	50

a=5.70Å, c=3.05Å, c/a=0.535

れら MC 炭化物の三次元的な形態はわからない。そこで精密鋳造した IN-100 タービン翼材 (9.19Cr, 14.01Co, 2.97Mo, 4.67Ti, 5.43Al, 0.74V, 0.16C, 0.017B, 0.04Zr, bal. Ni) につき、強く電解腐食して浮き出させた炭化物の形状を走査電顕 (SEM) によつて観察した。Photo. 5 は代表的な SEM 像であるが、MC 炭化物は主に三つの形態に分類されることがわかつた。まず a) は不定形状状の blocky (b 型) で比較的量は少ない

がデンドライトコア近くに見られる。次に b) は各側面が MC の {111} 面で作られている正八面体の頂点から、〈100〉方向に枝が伸びて格子状に直交しているもので、これを著者らは格子状 (lattice-like; l 型) と呼ぶこととした。c) は薄い flake 状 (f 型) の形態で、l 型† とこの f 型は従来の script 型に対応するものである。これらのうち b 型は主として粒内に、f 型は主として粒界に見られ、l 型は粒内、粒界ともに見られたが、写真の下に示したように MC (D) は主として b 型、MC (ID) は l および f 型より成ると考えられる。

3.6 IN-100 合金の凝固・析出反応

以上の諸実験の結果を基に IN-100 合金の DTA 曲線の各ピークと対応させて凝固過程を模式的に表したのが Fig. 5 である。

まず融液を冷却すると、L→γ の初晶反応が起こる (P₁)。次いで γ 初晶のデンドライトアーム間において L→γ+MC (D) (P₂)、および各デンドライト間において L→γ+MC (ID) (P₃) の各炭化物共晶反応が起こる。さらに冷却が進行すると残存する融液から L→γ+γ' の共晶反応 (P₄) が起こり、続いて初晶 γ 相中に γ' 相が析出 (γ→γ', P₅) する。最後に残つた融液から L→

† l 型の成長したものは断面をみた場合、従来の Chinese script 型に対応する

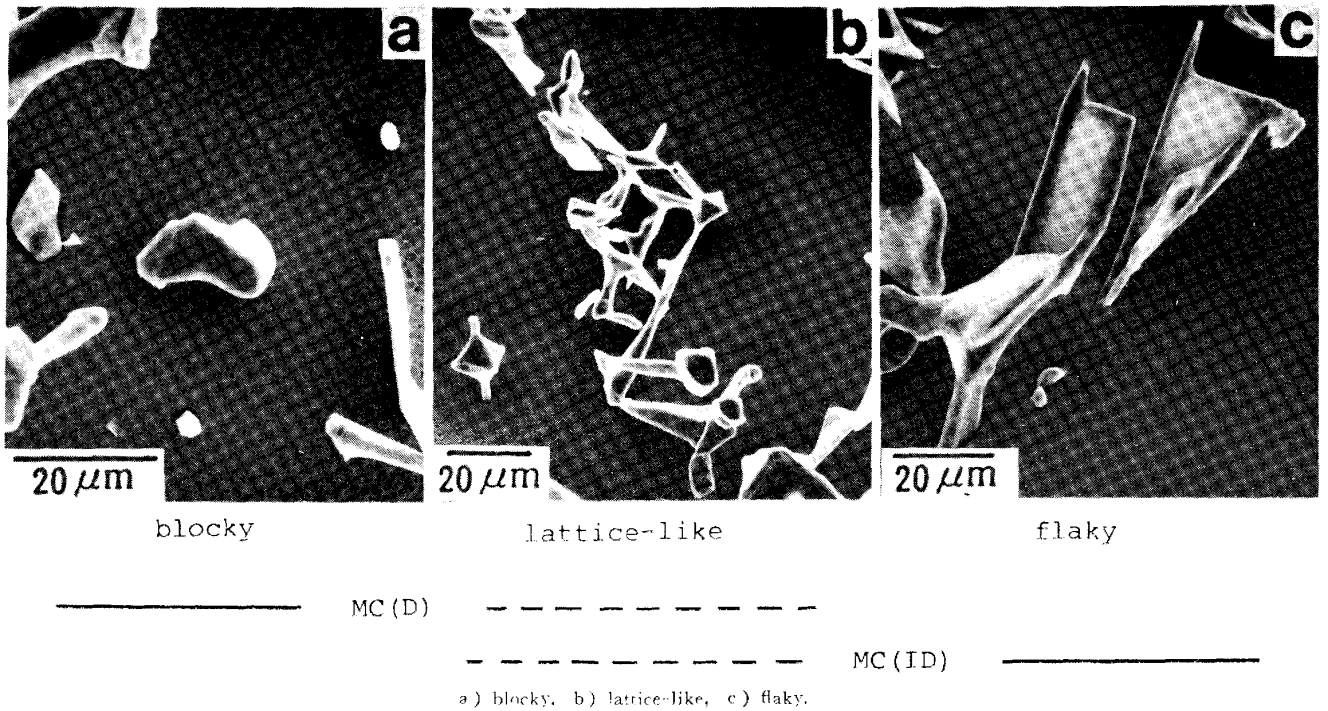


Photo. 5. Morphology of MC carbide in IN-100 alloy.

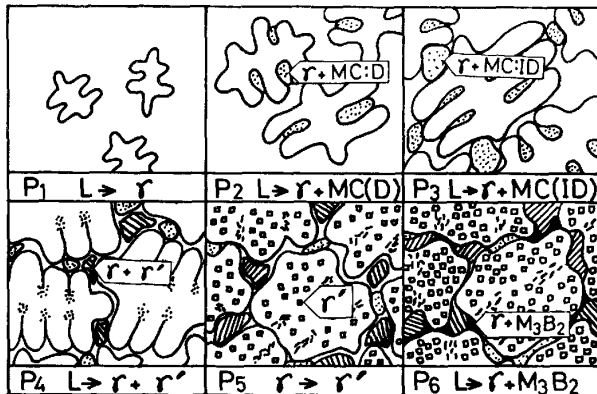


Fig. 5. Schematic illustration of the solidification sequence for IN-100.

$\gamma + M_3B_2$ のほう化物共晶反応 (P₆) が起こって凝固が完了する。

以上の各反応温度を従来報告されているものと比較して示したのが Fig. 6 で、それぞれの実験に用いた合金組成とともに示してある。BURTON は初晶反応の後、MC が融液から直接晶出し (L→MC)、引き続き L→ $\gamma + \gamma'$ および $\gamma \rightarrow \gamma'$ の反応が起こると報告している⁴⁾。一方、OUICHOU らは L→ γ 、L→ $\gamma + MC$ および L→ $\gamma + \gamma'$ の反応によって凝固が完了するとしている⁵⁾。LAMBERIGTS らは DTA 測定によって MC 生成反応に二つあることを示唆しているが⁷⁾、それが MC(D) および MC(ID) に対応していることは、今回著者らが初めて明らかにした。ただし、それぞれの MC 生成反応温度は著

Temperature (°C)	Burton	Quichou et al.	Lamberigts et al.	This study
1350	L → r		L → r	L → r
1300	L → MC	L → r	(L → MC)	L → r + MC(D) L → r + MC(ID)
1250	L → r + r'	L → r + MC	L → r + r'	L → r + r'
1200	r → r'	L → r + r'	r → r'	r → r'
1150				L → r + M ₃ B ₂
Composition (wt%)				
Cr	9.5	10.1	9.5	8.80
Co	15.0	14.9	14.2	14.19
Mo	3.0	3.1	2.93	2.98
Ti	4.5	4.57	4.60	4.84
Al	5.5	5.53	5.52	5.62
V	1.0	1.02	0.81	0.79
C	0.18	0.18	0.16	0.17
B	0.014	0.01	0.012	0.016
Zr	0.06	0.05	0.04	0.04
Ni	bal.	bal.	bal.	bal.

Fig. 6. Comparison of solidification sequence and composition of IN-100.

者らの実験結果とよく一致している。

図の右には本研究および従来⁷⁾¹⁶⁾¹⁷⁾による本合金の凝固温度範囲を示してある。本研究では DTA 測定において昇温過程で、合金の熔融によって生じるピーク (P₀ とよぶ) の立ち上がり (extrapolated onset)¹⁶⁾ の温度を T_s とし、熔融状態から冷却する際の初晶出反応によって生じるピーク (P₁) の立ち上がり温度を T_l として、この両温度の差 $T_l - T_s$ を solidification range

($4T$) とした。初晶出温度はいずれもほぼ一致しているが、 $4T$ の値はそれぞれ 63°C (本研究), 79°C ⁷⁾, 72°C ¹⁶⁾, および 47°C ¹⁷⁾ である。これらの相違は試料組成および実験方法の違いによるものと考えられる。

4. 結 論

Ni 基铸造超耐熱合金 IN-100 の凝固および凝固直後の析出反応を明らかにすることを目的として、C, Al, Ti および B の添加実験, DTA, 急冷実験, 微細組織観察, X線回折および EPMA 分析を行った結果, 次の結論が得られた。

(1) IN-100 合金を融液から冷却するとき DTA 曲線上に 6 種の発熱ピークが現れるが, それらはそれぞれ次に示す凝固あるいは析出反応に対応することが明らかとなつた。

$P_1: L \rightarrow \gamma$	$1329 \pm 3^{\circ}\text{C}$
$P_2: L \rightarrow \gamma + \text{MC(D)}$	$1319 \pm 3^{\circ}\text{C}$
$P_3: L \rightarrow \gamma + \text{MC(ID)}$	$1310 \pm 3^{\circ}\text{C}$
$P_4: L \rightarrow \gamma + \gamma'$	$1259 \pm 3^{\circ}\text{C}$
$P_5: \gamma \rightarrow \gamma'$	$1210 \pm 7^{\circ}\text{C}$
$P_6: L \rightarrow \gamma + \text{M}_3\text{B}_2$	$1200 \pm 7^{\circ}\text{C}$

ここで MC(D) および MC(ID) はそれぞれ初晶 γ 相のデンドライトアーム間, および各デンドライト間で融液から共晶反応によつて生成する MC 炭化物である。

(2) MC 炭化物の形態に三つの型があることを明らかにした。それらはそれぞれ粒状あるいは八面体形状の blocky, 八面体の六つの頂点が成長してアームを形成したと考えられる lattice-like, および flaky の 3 種類で, lattice-like と flaky は従来 script 形状として分類されていたものである。これらのうち blocky は MC(D) に, flaky は MC(ID) に比較的多く見られ, lattice-like のものは主として MC(ID) に見られた。

(3) MC 炭化物の格子定数は MC(D) および MC(ID) のいずれもほぼ等しく, 4.31 \AA であつた。

(4) C の添加は MC(D) および MC(ID) の生成量を著しく増大させ, それらに対応する DTA ピークの高さを増すが, 生成反応の温度にはほとんど影響を与えない。

(5) Al および Ti の添加はいずれも γ 相初晶出 (P_1) および MC 炭化物生成 (P_2 および P_3) 温度をいずれも低下させるが γ' 相析出 (P_5) 温度をほとんど変化させない。組織については特に共晶 γ' 量を増加させる。

(6) B は γ 相初晶出 (P_1) 温度にはほとんど影響を与えないが, それ以外の各反応ピーク温度はいずれも B 量の増加とともにほぼ直線的に低下する結果, 合金の凝固温度範囲は B 量の増加とともに増大する。また B は $P_4(L \rightarrow \gamma + \gamma')$ および $P_6(L \rightarrow \gamma + \text{M}_3\text{B}_2)$ の各ピーク高さを著しく高くする。組織の上では B の増加は MC 量を減少させるが, 共晶 γ' 量を増加させるとともに共晶 M_3B_2 相を共晶 γ' 相と隣接した粒界に生じさせる。

終わりに, IN-100 合金を提供された石川島精密铸造(株), ならびに一部試料の分析について協力をいただいた石川島マスターメタル(株)および大同特殊鋼(株)中央研究所に謝意を表す。

文 献

- 1) 武田修三, 片岡正勝: 学振第 123 委研究報告, 7 (1966) 1, p. 66
- 2) 武田修三, 片岡正勝, 竹内 出: 学振第 123 委研究報告, 7 (1966), p. 53
- 3) 武田修三, 湯川夏夫: 日本金属学会会報, 6 (1967), p. 783
- 4) C. J. BURTON: Proc. the Third International Symposium on Superalloys (1976), p. 147 [Claitor Publishing]
- 5) L. OUICHOU, F. LAVAUD and G. LESOULT: Proc. the Fourth International Symposium on Superalloys (1980), p. 235 [ASM]
- 6) L. OUICHOU, G. LESOULT, G. LAMANTHE, R. HAMER, J. M. THERET and E. BACHELET: High Temperature Alloys for Gas Turbines (1982), p. 955 [D. Reidel Publishing Co.]
- 7) M. LAMBERIGTS, J. M. THERET and J. M. DRAPIER: 同上, p. 747
- 8) T. B. REED and E. R. POLLARD: J. of Crystal Growth, 2 (1968), p. 243
- 9) 野田俊治, 三谷状士, 村田純教, 湯川夏夫: 学振第 123 委研究報告, 23 (1982) 2, p. 129
- 10) G. LOMBARDI: For Better Thermal Analysis, 2nd ed. (1980), p. 24 [Istituto di Mineralogia e Petrografia Dell'universita di Roma, Citta Universitaria, 00185 Rome, Italy]
- 11) R. F. DECKER and C. T. SIMS: The Superalloys (1972), p. 33 [John Wiley and Sons]
- 12) M. R. EDWARDS: 文献 5), p. 295
- 13) M. J. DONACHIE, Jr. and O. H. KRIEGE: J. of Mater., 7 (1972), p. 269
- 14) H. J. BEATTIE, Jr.: Acta Cryst., 11 (1958), p. 607
- 15) P. S. KOTVAL, J. D. VENABLES and R. W. CALDER: Metall. Trans., 3 (1972), p. 453
- 16) The International Nickel Company, Inc.: High Strength Nickel Base Alloys, 2nd ed. (1968), p. 6
- 17) W. F. SIMMONS: taken from Nickel-Base Alloys [Cannon-Muskegon Corp.]