

© 1991 ISIJ

## 論 文

ニッケル基超合金中の  $\gamma'$  相の定量法

千 野 淳\*・岩 田 英 夫\*

## Quantitative Analysis of Gamma Prime Phase in Nickel Base Superalloys

Atsushi CHINO and Hideo IWATA

## Synopsis :

A rapid and precise method for quantitative analysis of  $\gamma'$  phase in nickel base superalloys has been developed by improving of extraction method of the precipitates.

The results obtained are summarized as follows :

(1) The precipitates including  $\gamma'$  phase are quantitatively and precisely extracted by potentiostatic electrolysis in 1% ammonium sulfate-1% tartaric acid-water or 1% ammonium sulfate-1% citric acid-water electrolyte.

(2) Only the  $\gamma'$  phase adhered to the sample surface after potentiostatic electrolysis can be dissolved by dipping samples into (1+4)HCl solution at 60°C for 10 minutes.

(3) The amount and chemical composition of  $\gamma'$  phase and other precipitates can be determined respectively by analyzing solution and residues obtained from the above mentioned (2).

(4) The rapidity and precision of this method is excellent compared with the conventional methods which use filtration or centrifugation for collection of residues.

(5) This method gave instructive informations about precipitation behavior of  $\gamma'$  phase.

**Key words :** analysis;  $\gamma'$  phase; Ni base superalloys; potentiostatic electrolysis.

## 1. 緒 言

ニッケル基超合金は、現在もっとも強い耐熱超合金として、航空機用のガスタービンのブレード、ディスク、燃焼室など高温高負荷にさらされる主要部品として用いられている。このニッケル基超合金中には、 $\gamma'$  相と呼ばれる GCP 相が多く析出しており、この析出相が耐熱強度を上げる上で重要な役割を果たしている<sup>1)~4)</sup>。そのため、さらに耐熱強度の増した合金を設計するためには、 $\gamma'$  相のより正確な抽出分離法および組成分析法の確立が必要である。

従来  $\gamma'$  相の抽出電解液としては、おもにりん酸水溶液<sup>5)</sup> が使われていたが、 $\gamma'$  相の抽出分離定量値は低値を示していた。最近、GOLUBTSOVAらの研究<sup>6)</sup> 及び KRIEGEらの研究<sup>7)8)</sup> により、1% 硫酸アンモニウム-1% 酒石酸水溶液が  $\gamma'$  相の抽出に適しているとの報告がなされている。しかしながら、 $\gamma'$  相の分離捕集に遠心分離法を使用したり、 $\gamma'$  相の剥離にブラシやポリスマンを使用するなど微細な  $\gamma'$  相の定量法としては満足できるものとはいえない。また、近年黒沢<sup>9)</sup> らにより報告された

3% $\text{HNO}_3$ -2% $\text{HClO}_4$ -メタノール電解液を使用すると、極微細な  $\gamma'$  相まで抽出分離できるが、 $\gamma'$  相のろ過捕集に長時間を要するという欠点がある。

そこで、本研究では微細な  $\gamma'$  相まで精度良く、かつ迅速に定量できる手法の確立を旨として、検討を行った。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 供試料

本実験で使用した試料の化学組成と熱処理条件を Table 1 に示した。

A 試料は Nimonic 80 A, B 試料は SEL-15, C 試料は Udimet 720 に相当する Ni 基合金であり、それぞれ所定時間熱処理後、12 mm $\phi$ ×50 mm の丸棒として実験に使用した。

## 2.2 試薬及び実験装置

実験に使用した試薬はすべて関東化学(株)製の特級試薬である。また、電解条件、捕集方法、組成分析法などの検討のために、以下に示す装置類を使用した。

(1) 定電位電解装置 : (株)東方技研製 ポテンシオスタット、クーロメーター、関数発生器、X-Y レコーダー

平成元年4月本会議講演大会にて発表 平成3年3月5日受付 (Received Mar. 5, 1991)

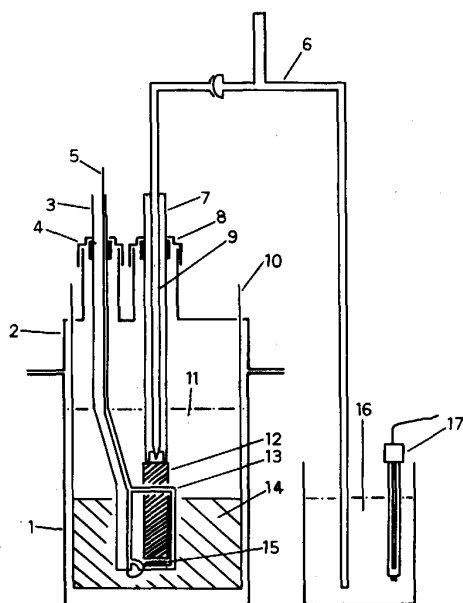
\* NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

Table 1. Chemical composition and heat treatment condition of samples (wt%).

| Sample | C     | Si    | Mn   | Fe   | Ni   | Cr   | Co   | Mo   | W    | Al   | Ti   | Nb   | B     |
|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| A      | 0.053 | 0.31  | 0.32 | —    | 74.3 | 18.7 | —    | —    | 0.04 | 1.39 | 4.20 | —    | 0.003 |
| B      | 0.070 | —     | —    | 0.37 | 57.3 | 12.7 | 15.3 | 6.59 | 1.48 | 5.13 | 2.70 | 0.43 | —     |
| C      | 0.032 | 0.008 | —    | 0.09 | 54.3 | 18.7 | 14.9 | 3.14 | 1.17 | 2.48 | 5.48 | —    | —     |

Heat treatment condition

- A-1 B-1 C-1 : 1200°C 0.5 h W. Q.
- A-2 B-2 C-2 : 1200°C 0.5 h W. Q. → 900°C 1 h W. Q.
- A-3 B-3 C-3 : 1200°C 0.5 h W. Q. → 900°C 10 h W. Q.
- A-4 B-4 C-4 : 1200°C 0.5 h W. Q. → 900°C 100 h W. Q.



1: Beaker (500 ml) 2: Cover 3: Inert gas induction tube 4: Tube stopper 5: Platinum wire (anode) 6: Salt bridge 7: Sample and capillary holder 8: Tube stopper 9: Luggin capillary 10: Platinum wire (cathode) 11: Electrolyte 12: Sample 13: Sample holder 14: Platinum plate (cathode) 15: Platinum plate (anode) 16: Saturated potassium chloride solution 17: Reference electrode

Fig. 1. Schematic diagram of electrolytic cell.

及び対数変換器を組み込んだものを使用。

(2) 電解槽: 本研究においては試料が磁着しないため Fig. 1 に示すような電解槽を自作して用いた。この電解槽の容量は 500 ml である。

(3) X 線回折装置: フィリップス製 PW 1700

(4) 誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置: セイコー電子工業製 JY 48P

2.3 実験方法

まず最初に、 $\gamma'$  相を定量的に抽出できる電解液及び電解条件の検討を行った。この検討と並列して  $\gamma'$  相の捕集方法についても種々の検討を行い、最適な電解抽出方法を決定した。次に、 $\gamma'$  相の組成分析法について検討を行い、分析手法を確立した。その後、確立した手法を用いて、 $\gamma'$  相の析出挙動について調査を行った。

Table 2. Electrolytes studied for extraction of  $\gamma'$  phase.

| Composition of electrolytes                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------|
| (1) 1% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1% tartaric acid-dist. water |
| (2) 1% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1% citric acid-dist. water   |
| (3) 3% HNO <sub>3</sub> -2% HClO <sub>4</sub> -methyl alcohol                        |

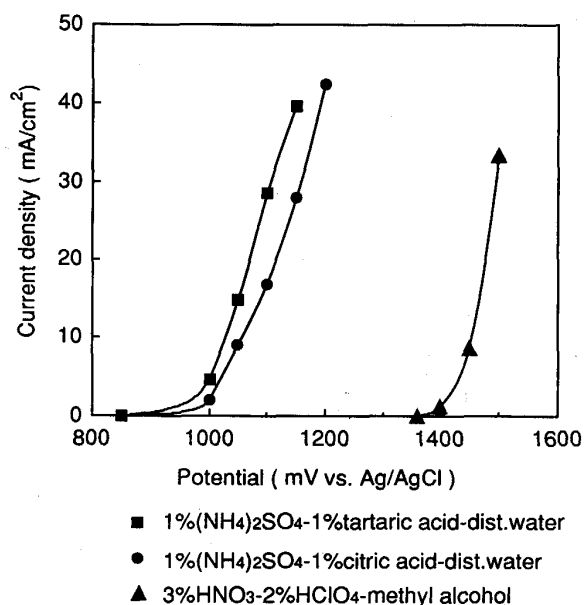


Fig. 2. Potential-current density curves of matrix in three electrolytes.

3. 実験結果

3.1  $\gamma'$  相の抽出法に関する検討

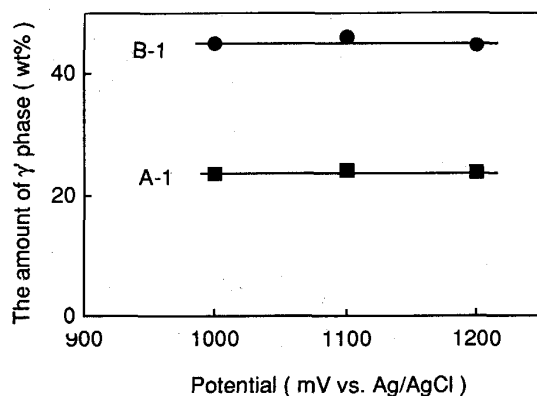
まず、 $\gamma'$  相を合金中から定量的に抽出するために、Table 2 に示した 3 種の電解液を用いて、抽出条件の検討を行った。Fig. 2 に、これらの電解液を用いて、試料の電位-電流密度曲線を測定した結果を示した。1% 硫酸アンモニウム-1% 酒石酸-水溶液 (以下 1% 酒石酸系と略す)、1% 硫酸アンモニウム-1% クエン酸-水溶液 (以下 1% クエン酸系と略す) では、試料の分解電位は 850 mV vs. Ag/AgCl 以上であった。一方、3% HNO<sub>3</sub>-2% HClO<sub>4</sub>-メチルアルコール (以下 3% HNO<sub>3</sub> 系と略す) では、分解電位は 1350 mV vs. Ag/AgCl 以上となって

おり、従来行っている鋼中の炭化物、窒化物などを抽出する時の鋼の電解電位<sup>10)</sup>に比較して約 800~1200 mV vs. Ag/AgCl も高電位となっている。これらの電解液で、電流密度が 30mA/cm<sup>2</sup> になるような電位で定電位電解抽出を行って得られた結果を Table 3 に示した。なお、ここで電解抽出後の残渣捕集は、後述する塩酸溶解法に従った。

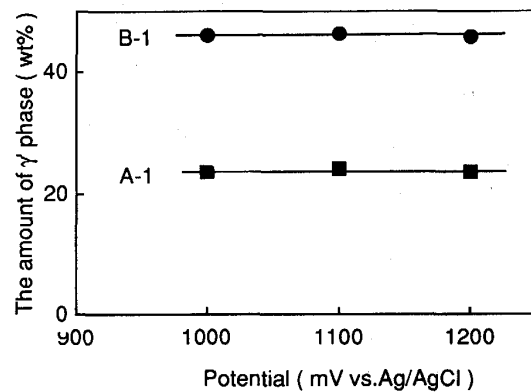
Table 3 より、3%HNO<sub>3</sub> 系では定量値が若干低値を示すが、1% 酒石酸系及び 1% クエン酸系では、ほぼ一致する定量値が得られていることがわかる。3%HNO<sub>3</sub> 系が若干低値を示すのは、1% 酒石酸系や 1% クエン酸系のような水溶液系の電解液に比べ、3%HNO<sub>3</sub> 系のようなメタノール系電解液の中では残渣が凝集しにくく、残渣の付着した試料を電解液中から取り出す時に残渣が一部脱落するためと思われる。従って、以下の検討においては、1% 酒石酸系または 1% クエン酸系の電解液を用いることにした。Fig. 3 には、この 2 種の電解液を使用した場合の、 $\gamma'$  相の抽出における電位依存性を調

Table 3. Comparison of various electrolytes for the extraction of  $\gamma'$  phase.

| Electrolytes                                                                    | $\gamma'$ phase (wt%) |      |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------|
|                                                                                 | A-1                   | B-1  |
| 1%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1% tartaric acid-dist. water | 23.9                  | 46.4 |
| 1%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1% citric acid-dist. water   | 23.7                  | 44.8 |
| 3%HNO <sub>3</sub> -2%HC10 <sub>4</sub> -methyl alcohol                         | 19.7                  | 40.7 |



Electrolyte : 1%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1%tartaric acid-dist.water



Electrolyte : 1%(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1%citric acid-dist.water

Fig. 3. Influence of electrolytic potential on the extraction amount of  $\gamma'$  phase.

Table 4. The repeatability of electrolytic extraction of  $\gamma'$  phase.

| Sample | Analytical result (wt%) |       |       |       |       |       | $\bar{x}$ | $\sigma_{n-1}$ | C. V. (%) |
|--------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|----------------|-----------|
|        | 1                       | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |           |                |           |
| A-1    | 23.43                   | 24.82 | 23.79 | 24.03 | 24.03 | 23.51 | 23.94     | 0.502          | 2.1       |
| B-1    | 45.69                   | 46.14 | 46.89 | 46.68 | 46.36 | 46.59 | 46.39     | 0.431          | 0.9       |

べた結果を示した。両電解液とも電位に関係なく得られる  $\gamma'$  相量は一定であるという結果が得られており、これら電解液で  $\gamma'$  相を定量的に抽出できることがわかる。Table 4 には、1% 酒石酸系電解液を用いて電解抽出を繰返し行った場合の再現性を調べた結果を示した。両試料とも C. V. 値は 2% 以下であり、非常に再現性の良い抽出法であるといえる。

### 3.2 $\gamma'$ 相の捕集方法の検討

電解抽出後の析出物の捕集方法として最も一般的なものは、残渣を有機質フィルターでろ過して捕集する方法である。しかし、 $\gamma'$  相の場合のように析出量が多くかつ微細なものは、フィルターによるろ過捕集では下記のような欠点がある。

(1) 電解後試料表面に付着した残渣を超音波洗浄で剥離するが、量が多いために完全に剥離ができない。

(2) 通常使用するフィルター孔径 (0.2  $\mu$ m) ではろ過漏れが起こるため、孔径の小さなフィルター (0.1  $\mu$ m 以下) を使用せねばならず、そのためにろ過に長時間を要する。

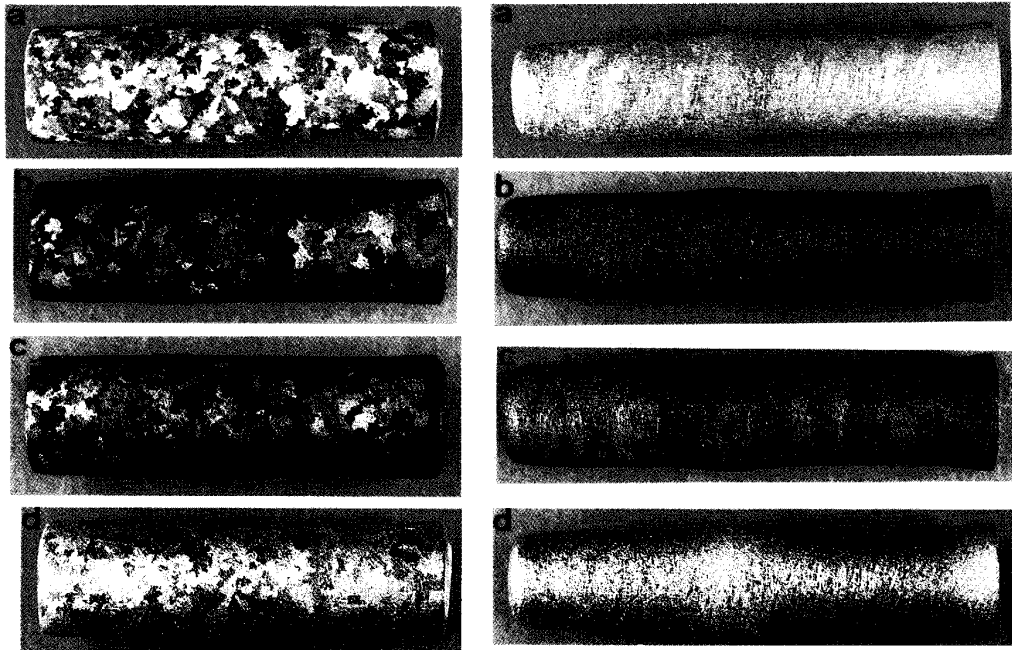
(3) ろ過器の壁などに  $\gamma'$  相が付着しやすく、正確な定量値が得られない。

(4) フィルター上に厚く捕集されるため、ろ過後重量を測定する際にこぼれやすい。

Photo. 1 c に、電解後 5 min 超音波洗浄を行ったものの試料の写真を示してあるが、 $\gamma'$  相のように析出量が

Sample:A-1

Sample:B-1



a : Before electrolysis b : After electrolysis c : After ultrasonic cleaning (5 min) of b  
d : After dipping in (1+4) HCl solution (10 min) of b

Photo. 1. Sample surface image before and after electrolysis and after tearing treatments of precipitates.

Table 5. Comparison of collecting method of  $\gamma'$  phase.

| Sample | Amount of $\gamma'$ phase (wt%) |                       |
|--------|---------------------------------|-----------------------|
|        | Filtration                      | HCl dissolution       |
| A-1    | 21.7 18.0<br>(120 min)          | 23.7 24.0<br>(15 min) |
| B-1    | 35.7 39.9<br>(180 min)          | 46.2 46.4<br>(15 min) |
| C-1    | 28.6 24.8<br>(140 min)          | 33.8 34.1<br>(15 min) |

( ) : Collecting time

多い場合、5 min 超音波洗浄を行っても完全な剥離は行えず、試料表面にはかなりの  $\gamma'$  相が付着している。また、Table 5 には、ろ過捕集法によって  $\gamma'$  相量を求めた際の結果を示したが、後述する塩酸溶解法に比べて定量値は低く、また捕集時間も非常に長い。そこで、 $\gamma'$  相がハロゲンイオンを含む溶液では分解されることを利用して、 $\gamma'$  相を塩酸で溶かした状態で捕集する方法を検討した。

通常、電解後析出物のほとんどは試料表面に付着したまま残っている。つまり Photo. 1 の b の状態になっている。これを超音波で剥離しろ過捕集するのが一般的であるが、b の状態で試料を蒸留水に浸漬して表面に吸

着した電解液を洗い落としてから乾燥させ重量を測定した後、試料表面に付着した  $\gamma'$  相のみを塩酸で溶かすことができれば、塩酸溶解前後の重量差がそのまま  $\gamma'$  相量となり、これと電解量とから  $\gamma'$  相を定量することができることになる。この考え方が成り立つためには、

1)  $\gamma'$  相が塩酸で簡単に溶けること

2) 母材が塩酸で溶けないこと

3) 電解時及び電解終了後の試料表面の洗浄の際に試料表面から  $\gamma'$  相が電解液中に脱落しないこと

の3点が重要である。

まず、1) の点については、 $\gamma'$  相の溶解には従来塩酸を使用する事実<sup>9)</sup> 及び 10% 塩酸-メタノール系・10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール系 (以下 10% AA 系と略す) などの  $\text{Cl}^-$  イオンを含む電解液では  $\gamma'$  相を電解抽出できないことなどから考えて問題ないと思われる。参考までに、電解後の試料を 60 °C の (1+4) 塩酸溶液 40 ml 中に 10 min 浸漬した後の試料の表面状態を Photo. 1 d に示してあるが、表面に付着していた  $\gamma'$  相は完全に溶解し元の母材と同じような銀白色の組織 (Photo. 1 a) になっていることがわかる。また、 $\gamma'$  相を溶解した溶液及び塩酸溶解後の試料を超音波洗浄した溶液を 0.1  $\mu\text{m}$  25

mmφ のニュークリポフィルターでろ過して、残渣を X 線回折で同定した結果を Fig. 4 に示した。Fig. 4 には塩酸溶解前の状態の残渣の X 線回折結果も示してある。これからわかるように  $\gamma'$  相は完全に溶けて、TiC のみが未溶解で残っている。

そこで次に 2) の点についての検討を行った。このために、塩酸濃度を種々変化させた 60°C の溶液中に試料を 30 min 浸漬させ、浸漬前後の重量変化を調べた。その結果を Fig. 5 に示した。すべての濃度域において母材の溶解は 0.01% 以下であり、母材自身は塩酸溶液に

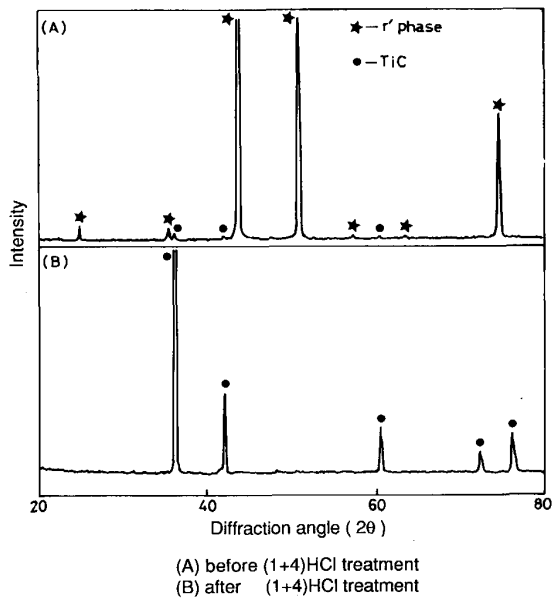


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of residues before and after (1+4) HCl treatment (sample A-1).

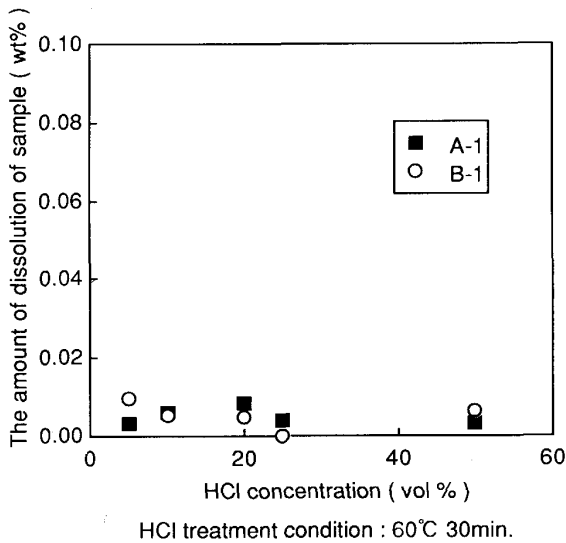


Fig. 5. The ratio of dissolution of matrix on HCl dissolution treatment.

対してかなり安定であることがわかる。

また 3) の点については、1% 酒石酸系及び 1% クエン酸系電解液を使用する限り問題はなかった。

以上の結果から、 $\gamma'$  相の捕集については、通常のろ過法ではなく、塩酸溶解法を用いることとした。なお、塩酸濃度はあまり高いと組成分析のさいに支障をきたすので、20%  $\{(1+4)\text{HCl}\}$  とした。塩酸溶解法の精度、再現性などは既に Table 4 に示してあるとおりである。

### 3.3 $\gamma'$ 相以外の析出物の分析法

塩酸溶液をろ別して得られた残渣には炭化物 (TiC,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  など) や金属間化合物が含まれているが、この量が 10% HCl-メタノール系・10% AA 系などの電解液の電解残渣と同じであれば、この残渣を分析することで炭化物、金属間化合物の定量も行うことができる。そこで、試料をこれら電解液で電解して得られた残渣量と、本法に従って分析して得られた塩酸未溶解残渣量とを比較してみた。その結果を Table 6 に示した。塩酸未溶解残渣量と電解残渣量は、B-1 を除いてほぼ一致している。B-1 が一致しないのは、10% HCl-メタノール系では抽出されない金属間化合物が析出しているためと考えられるが、10% AA 系の残渣量とは一致している。

Table 6. The amount of residues except  $\gamma'$  phase extracted by electrolysis and HCl dissolution treatment.

| Sample | The amount of residues except $\gamma'$ phase (wt%) |                      |                     |
|--------|-----------------------------------------------------|----------------------|---------------------|
|        | HCl dissolution treatment                           | 10% HCl electrolysis | 10% AA electrolysis |
| A-1    | 0.12                                                | 0.14                 | 0.15                |
| B-1    | 0.80                                                | 0.42                 | 0.78                |
| C-1    | 0.21                                                | 0.27                 | 0.30                |

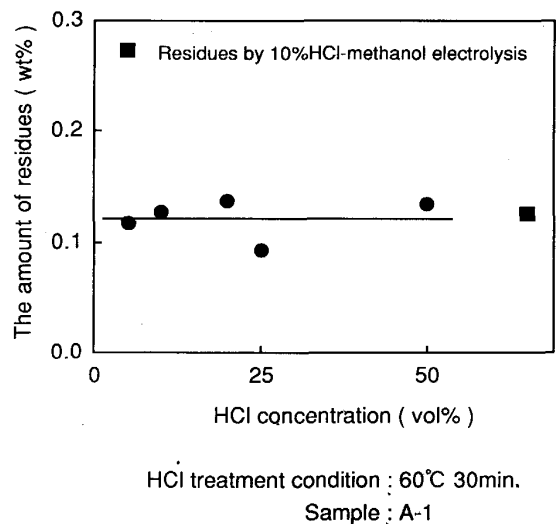


Fig. 6. Influence of HCl concentration on the extraction of residues except  $\gamma'$  phase.

また、 $\gamma'$  相溶解の際の塩酸溶液濃度の違いによって未溶解残渣量に変化するかどうかを調べた結果を Fig. 6 に示したが、酸濃度を変化させても残渣量は変化せず炭化物や金属間化合物が塩酸溶解処理に対してかなり安定であることがわかる。

以上の結果から、塩酸未溶解残渣を分析することで  $\gamma'$  相以外の析出物を定量できることが判明した。

### 3.4 確立した分析法

以上の実験結果より確立した  $\gamma'$  相及びその他の析出物の定量及び組成分析法の手順を Fig. 7 に示した。

Table 7 に、本法によって A-1, B-1 試料中の  $\gamma'$  相

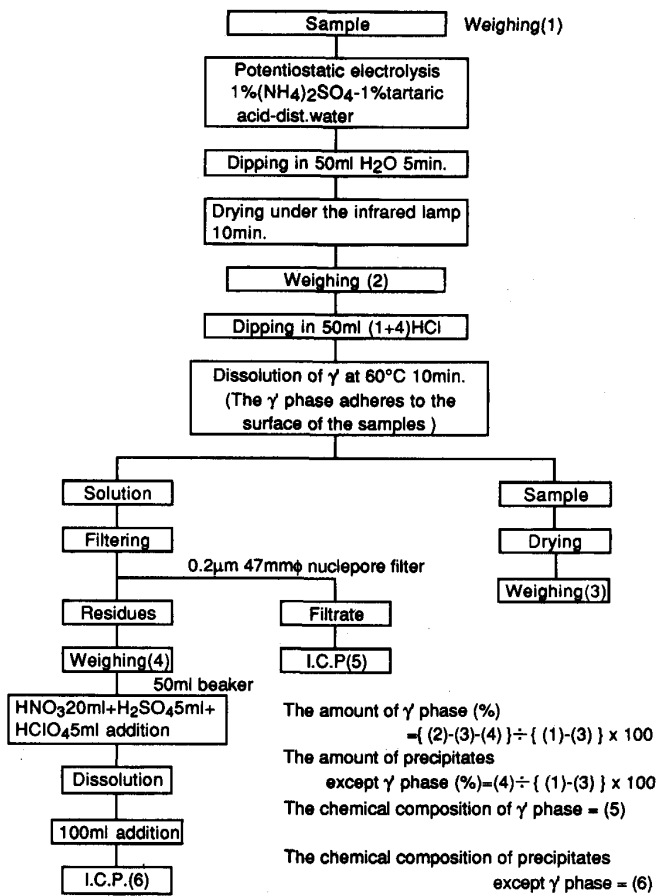


Fig. 7. Analytical procedure for  $\gamma'$  phase and other precipitates in nickel base superalloys.

Table 7. Analytical results of  $\gamma'$  phase by this method.

| Sample | Chemical composition (wt%) |      |      |      |      |       |      |
|--------|----------------------------|------|------|------|------|-------|------|
|        | Ni                         | Cr   | Co   | Mo   | W    | Ti    | Al   |
| A-1    | 77.98                      | 4.41 | —    | —    | —    | 14.19 | 3.40 |
|        | 77.92                      | 4.49 | —    | —    | —    | 14.23 | 3.36 |
| B-1    | 70.67                      | 4.11 | 8.82 | 2.83 | 1.44 | 4.86  | 7.27 |
|        | 70.68                      | 4.04 | 9.00 | 2.86 | 1.31 | 4.81  | 7.31 |

Electrolyte : 1%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -1% tartaric acid-dist. water

の組成分析を行った結果を示してあるが、定量値に大きな違いは見られず、精度の良い分析法であるといえる。

本法の特徴として以下の点をあげることができる。

- (1) 電解電位が安定している。
- (2) ろ過による  $\gamma'$  相の捕集を行わないので迅速かつ精度の良い定量を行うことができる。
- (3) 炭化物や金属間化合物も 1 度の電解で態別して定量できる。

### 4. Ni 基超合金の析出挙動

本研究で確立した手法を用い、実験に使用した 3 種の Ni 基超合金を使用して  $\gamma'$  相の析出挙動の調査を行った。

まず、 $\gamma'$  相量が時効時間の増加と共にどのように変化するかを調べた結果を Fig. 8 に示した。3 試料とも as cast (1 200 °C 30 min W. Q.) でもかなりの量の  $\gamma'$  相が析出しているため、時効による増加分はそれほど多くなく、A 試料では 900 °C 1 h の時効で、B, C 試料では 900 °C 10 h の時効で析出がほぼ平衡に達していることがわかる。これら試料中の Al と Ti の全量から、 $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$  を生成するとして仮定した  $\gamma'$  相量は

$$A \cdots \cdots 30.1\% \quad B \cdots \cdots 51.3\% \quad C \cdots \cdots 60.5\%$$

となり、A, B では計算値とほぼ等しい量が、C では計算値の約 70% が平衡時に  $\gamma'$  相として析出していることになる。

次に、 $\gamma'$  相の組成分析を行い組成を  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$  として表現した結果を Table 8 に示した。Table 8 において Cr, Co, Mo, W が  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$  のどちら側に置換するかについては、DECKERらの報告<sup>1)</sup>に基づき、Co は Ni 側、Cr は両側にはいるとし、Mo, W については (Ni+Co+Cr) の含量で Ni 側が飽和するため (Ti, Al) 側に入ると

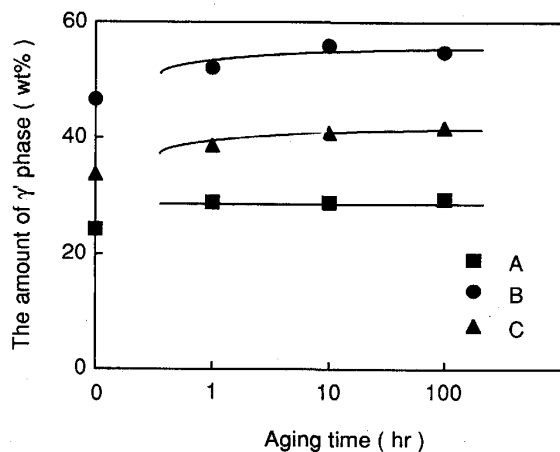


Fig. 8. Relationship between the amount of  $\gamma'$  phase and aging time.

Table 8. Chemical composition of  $\gamma'$  phase in samples used.

| Sample | Aging condition | $\gamma'$ (wt%) | Chemical composition (atomic ratio) |       |       |               |       |       |       |       |
|--------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|
|        |                 |                 | Ni side                             |       |       | (Al, Ti) side |       |       |       |       |
|        |                 |                 | Ni                                  | Co    | Cr    | Ti            | Al    | Cr    | Mo    | W     |
| A-1    | as cast         | 24.14           | 0.723                               | —     | 0.027 | 0.162         | 0.068 | 0.020 | —     | —     |
| A-2    | 900°C×1 h       | 28.86           | 0.736                               | —     | 0.014 | 0.161         | 0.067 | 0.022 | —     | —     |
| A-3    | 900°C×10 h      | 28.85           | 0.739                               | —     | 0.011 | 0.158         | 0.066 | 0.026 | —     | —     |
| A-4    | 900°C×100 h     | 29.56           | 0.738                               | —     | 0.012 | 0.154         | 0.063 | 0.033 | —     | —     |
| B-1    | as cast         | 46.75           | 0.654                               | 0.081 | 0.015 | 0.055         | 0.147 | 0.028 | 0.016 | 0.004 |
| B-2    | 900°C×1 h       | 52.11           | 0.666                               | 0.077 | 0.007 | 0.053         | 0.152 | 0.027 | 0.016 | 0.002 |
| B-3    | 900°C×10 h      | 55.85           | 0.655                               | 0.078 | 0.017 | 0.054         | 0.154 | 0.020 | 0.018 | 0.004 |
| B-4    | 900°C×100 h     | 54.93           | 0.658                               | 0.081 | 0.011 | 0.052         | 0.152 | 0.025 | 0.018 | 0.002 |
| C-1    | as cast         | 33.95           | 0.645                               | 0.069 | 0.036 | 0.148         | 0.088 | 0.008 | 0.003 | 0.002 |
| C-2    | 900°C×1 h       | 38.81           | 0.668                               | 0.058 | 0.024 | 0.145         | 0.093 | 0.006 | 0.004 | 0.002 |
| C-3    | 900°C×10 h      | 40.99           | 0.666                               | 0.061 | 0.023 | 0.142         | 0.091 | 0.010 | 0.004 | 0.003 |
| C-4    | 900°C×100 h     | 41.61           | 0.664                               | 0.063 | 0.023 | 0.139         | 0.091 | 0.013 | 0.004 | 0.003 |

Table 9. Partitioning of elements between  $\gamma'$  and  $\gamma^{**}$ .

| Sample | Aging condition   | Al       | Ti       | Co       | Cr       | Mo       | W        | Ni       |
|--------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| A-4    | 900°C×100 h W. Q. | 1 : 0.50 | 1 : 0.05 | —        | 0.07 : 1 | —        | —        | 1 : 2.17 |
| B-4    | 900°C×100 h W. Q. | 1 : 0.24 | 1 : 0.08 | 0.46 : 1 | 0.18 : 1 | 0.36 : 1 | 1.23 : 1 | 1 : 0.47 |
| C-4    | 900°C×100 h W. Q. | 1 : 0.32 | 1 : 0.08 | 0.23 : 1 | 0.08 : 1 | 0.10 : 1 | 0.46 : 1 | 1 : 0.83 |

\*\* Concentration of elements in the  $\gamma'$  compared to those in the  $\gamma$

した。A 試料においては時効時間の増加とともに Al, Ti が徐々に減少している。Cr は as cast の状態から一度減少しその後 (Al, Ti) side に徐々に増加している。B, C 試料においては  $\gamma'$  相の組成は as cast, 時効を通じてそれほど変化していない。

この分析結果と母材の化学組成とから、各元素の  $\gamma'$  相と  $\gamma$  相への配分比を求めることができる。一例として各試料の 900°C×100 h 時効状態での配分比を求めた結果を Table 9 に示した。Ti, Al などはその大部分が  $\gamma'$  相側に濃縮すること、Co は  $\gamma$  相側に濃縮することなどが良くわかる。

## 5. 結 論

本実験により次のような結論を得た。

1) 1% 硫酸アンモニウム-1% 酒石酸水溶液系もしくは 1% 硫酸アンモニウム-1% クエン酸水溶液系電解液を用いる電解で  $\gamma'$  相を含む析出物を精度良く抽出できる。

2) 電解後、試料表面に付着した  $\gamma'$  相を試料ごと (1+4) 塩酸溶液に浸漬することにより表面に付着した  $\gamma'$  相のみを溶解することができる。

3) 2 の操作で得られた溶液を定量することで  $\gamma'$  相

の量及び化学組成を決定することができる。また、2 の操作における未溶解残渣を定量することで  $\gamma'$  相以外の析出物量を求めることができる。

4) 本法は精度、迅速性とも残渣の捕集にろ過あるいは遠心分離を用いる従来法に比較して優れた方法である。

本法を用いて、 $\gamma'$  相の析出挙動について調査を行い種々の知見を得た。

## 文 献

- 1) R. F. DECKER and C. T. SIMS: Superalloys (1976), p. 33
- 2) J. H. MOLL, G. N. MANIAR and D. R. MUZYKA: Metall. Trans., **2** (1971), p. 2153
- 3) J. M. OBLAK, D. F. PAULONIS and D. S. DUVALL: Metall. Trans., **5** (1974), p. 143
- 4) J. W. BROOKS and P. J. BRIDGES: Superalloys (1988), p. 33
- 5) C. ILSCHNER-GENSH: Arch. Eisenhüttenwes., **31** (1960), p. 97
- 6) R. B. GOLUBTSOVA: Zavodskaya. Lab., **32** (1966), p. 1425
- 7) O. H. KRIEGE and C. P. SULLIVAN: Trans. ASM, **61** (1968), p. 278
- 8) O. H. KRIEGE and J. M. BARIS: Trans. ASM, **62** (1969), p. 195
- 9) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1187
- 10) 鎌田 仁: 最新の鉄鋼状態分析 (1979) [アグネ]