

# ニッケル基耐熱合金の組織と強度について

大阪大学工学部 山根 寿 己

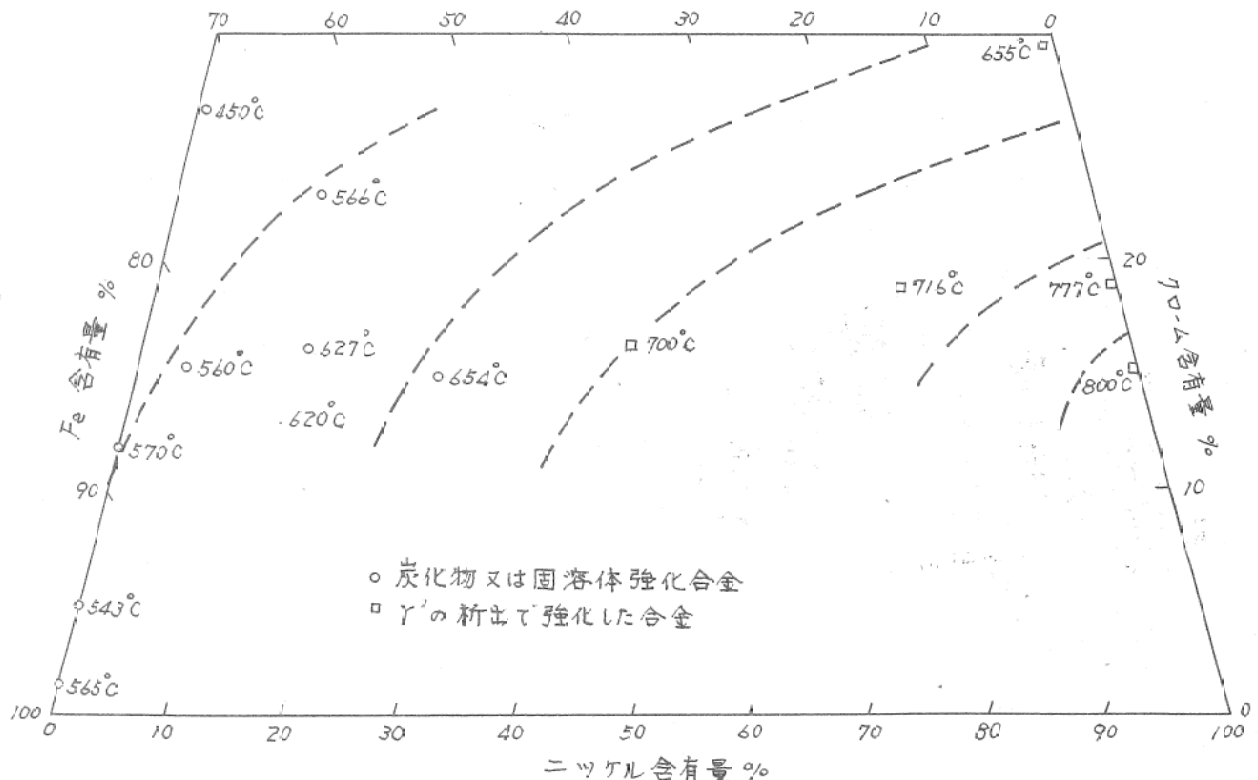
## 1. 緒 言

耐熱金属材料の研究は、その数が非常に多い。それら研究の底に流れている考え方恐らく今日までに開発され実用化されている耐熱合金のすべてについて言えることと思われるが一は高融点金属であるタングステンやモリブデンなどの耐熱性を有し、しかも安価である合金をつくることにあるように思われる。普通単体金属では、高温で機械的性質を利用する温度は融点 $^{\circ}\text{K}$ の $\frac{1}{2}$ であると言われている。従って経済性を考えに入れないならば、白金、モリブデン、タングステンのような高融点金属を用いれば良いわけであるが、工業的に多量に構造物として耐熱合金を用いる場合には、何としても安価で多

量に入手しうること、構造物として組立てる際の工作上的の制約がなるべくないことが好ましい。ここではこのような観点から主としてニッケル基耐熱合金の組織から見た耐熱合金としての問題点について述べることにする。

## 2. 従来実用化されているニッケル基耐熱合金

ニッケル基耐熱合金の母相は $\gamma$ 相と言われる面心立方晶からなっている。第1表は鑄造および鍛造用ニッケル基耐熱合金の公称組成を示したものである。耐熱合金の発達の過程は、先づ鉄基合金から始まり、次第に特殊元素を添加して来ている。従ってニッケル基耐熱合金の基本成分はニッケル—クロム—鉄3元素の上になり



第1図 31.5kg/cm<sup>2</sup>の応力下で1000時間で破断する温度と耐熱合金のニッケル—鉄—クロム基本成分との関係

第1表 ニッケル基耐熱合金の公称成分

合金名	成分																CT
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Fe	Ti	Al	B	Zr	Other		
<u>鑄造合金</u>																	
MC-120	* 0.04 **0.20	—	—	20.0 23.4	bal 67.4	—	6.0 3.8	2.5 0.8	6.5 4.3	—	—	—	—	—	—	850	
GMR 235-D	* 0.15 **0.69	—	—	15.5 16.5	bal 65.0	—	5.0 2.9	—	—	4.5 4.5	2.5 2.9	3.5 7.2	0.050 0.256	—	—	927	
MAR-M 421	* 0.15 **0.70	—	—	16.0 17.4	bal 58.5	9.0 8.0	2.0 0.08	3.8 1.2	2.0 1.2	—	1.8 2.1	4.3 9.0	0.015 0.078	0.05 0.03	—	975	
Alloy 713LC	* 0.05 **0.23	—	—	12.0 12.7	bal 70.4	—	4.5 2.6	—	2.0 —	—	0.6 0.7	5.9 12.1	0.010 0.050	0.10 0.06	—	980	
Alloy 713LC	* 0.12 **0.55	—	—	12.5 13.2	bal 69.3	—	4.2 2.4	—	2.0 —	—	0.8 0.9	6.1 12.4	0.012 0.060	0.10 0.06	—	985	
IN-738	* 0.17 **0.80	—	—	16.0 17.5	bal 59.4	8.5 8.2	1.7 1.0	2.6 0.8	0.9 0.5	—	3.4 4.0	3.4 7.1	0.010 0.052	0.10 0.06	1.8Ta 0.6Ta	901	
B-738	* 0.10 **0.47	—	—	8.0 8.7	bal 62.5	10.0 9.6	6.0 3.5	—	—	—	1.0 1.2	6.0 12.6	0.015 0.078	0.10 0.06	4.0Ta 1.3Ta	1000	
IN-100	* 0.18 **0.81	—	—	10.0 10.4	bal 55.8	15.0 13.8	3.0 1.7	—	—	—	4.7 5.3	5.5 11.0	0.014 0.070	0.06 0.04	1.0V 1.1V	1000	
IN-731	* 0.15 **0.67	—	—	10.0 10.4	bal 60.9	10.0 9.2	2.5 1.4	—	—	—	4.5 5.1	5.6 11.3	0.014 0.069	0.06 0.04	1.0V 1.1V	1000	
MAR-M 200	* 0.15 **0.74	—	—	9.0 10.2	bal 60.8	10.0 10.0	—	12.5 4.0	1.0 0.7	—	2.0 2.5	5.0 11.0	0.015 0.082	0.05 0.03	—	1200	
<u>鍛造合金</u>																	
A-286	* 0.05 **0.23	1.35 1.36	0.50 0.99	15.0 16.0	26.0 24.6	—	1.3 0.8	—	—	bal 53.3	2.0 2.3	0.2 0.4	0.015 0.076	—	—	780	
Inconel alloy 718	* 0.04 **0.19	0.20 0.21	0.30 0.62	18.6 20.7	bal 52.2	—	3.1 1.9	—	5.0 3.1	18.5 19.2	0.9 1.1	0.4 0.9	—	—	—	802	
IN-120	* 0.04 **0.19	—	—	21.0 23.4	bal 55.4	14.0 13.8	4.0 2.4	—	2.0 1.3	—	2.5 3.0	0.25 0.54	0.005 0.026	0.05 0.03	—	802	
Incoloy alloy 901	* 0.05 **0.24	0.10 0.11	0.10 0.21	12.5 14.0	42.5 78.0	—	5.7 3.5	—	—	bal	2.8 3.4	0.2 0.4	0.015 0.080	—	—	826	
Nimonic 80A	* 0.06 **0.28	0.10 0.10	0.70 1.39	19.5 20.8	bal 78.0	1.1 1.1	—	—	—	—	2.5 2.9	1.3 2.7	—	—	—	826	
Inconel alloy X-750	* 0.04 **0.19	0.70 0.26	0.30 0.60	15.0 16.3	bal 70.7	—	—	—	0.9 0.5	6.8 6.9	2.5 2.9	0.8 1.7	—	—	—	835	
D-979	* 0.05 **0.24	0.25 0.53	0.20 0.41	15.0 16.7	bal 44.6	—	4.0 2.4	4.0 1.3	—	27.0 28.0	3.0 3.6	1.0 2.1	0.010 0.053	—	—	843	
Nimonic 90	* 0.07 **0.32	0.50 0.50	0.70 1.38	19.5 20.9	bal 54.3	18.0 17.0	—	—	—	—	2.4 2.8	1.4 2.9	—	—	—	843	
Rene 41	* 0.09 **0.43	—	—	19.0 21.2	bal 54.6	11.0 10.1	10.0 6.0	—	—	—	3.1 3.8	1.5 3.0	0.005 0.026	—	—	881	
M-252	* 0.15 **0.72	0.50 0.53	0.50 1.03	20.0 22.2	bal 54.4	10.0 9.8	10.0 6.0	—	—	—	2.6 3.1	1.0 2.1	0.005 0.026	—	—	884	
Waspaloy	* 0.08 **0.38	—	—	19.5 21.3	bal 56.3	13.5 13.1	4.3 2.5	—	—	—	3.0 3.6	1.3 2.8	0.006 0.031	0.06 0.04	—	894	
Inconel alloy 700	* 0.12 **0.57	0.10 0.10	0.30 0.61	15.0 16.6	bal 48.1	28.5 27.8	3.7 2.2	—	—	0.7 0.7	2.2 2.6	3.0 0.6	—	—	—	905	
Nimonic alloy 105	* 0.20† **0.91	1.0† 0.99	1.0† 1.9	14.6 15.3	bal 46.7	20.0 18.5	5.0 2.8	—	—	2.0† 2.0	1.2 1.4	4.7 9.5	—	—	—	925	
Udimet 500	* 0.08 **0.37	—	—	18.0 19.4	bal 51.0	18.5 17.6	4.0 2.3	—	—	—	2.9 3.4	2.9 6.0	0.006 0.030	0.05 0.03	—	927	
Nimonic alloy 115	* 0.15 **0.68	—	—	15.0 15.7	bal 53.2	15.0 13.8	3.5 2.0	—	—	—	4.0 4.5	5.0 10.1	—	—	—	950	
Udimet 700	* 0.08 **0.37	—	—	15.0 16.0	bal 50.3	18.5 17.4	5.2 3.0	—	—	—	3.5 4.0	4.3 8.8	0.030 0.153	—	—	960	

\* 重量パーセント \*\* 原子パーセント

† 14kg/mm<sup>2</sup>で、100時間で破断する温度 ‡ 最大

立つものが多い。第1図<sup>(1)</sup>は31.5kg/mm<sup>2</sup>の応力を作用させながら1,000hで破断する温度を示している。温度が高くなる程、ニッケルの含有量が高くなる。しかも $\gamma$ 相である母相の中に $\gamma'$ 相(Ni<sub>3</sub>(Al,Ti))が析出して強化されている。

### 3. ニッケル基耐熱合金強化の機構

高温ですぐれた強い機械的性質をえるための強化機構をあげてみると (i) 母相である $\gamma$ 相の合金としてニッケル以外の元素を添加することによって生ずる母相の固溶体硬化 (ii) 第2相である $\gamma'$ 相 Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)の生成と $\gamma'$ の存在による種々な強化因子、などがある。それ等の個々について説明を行なう。

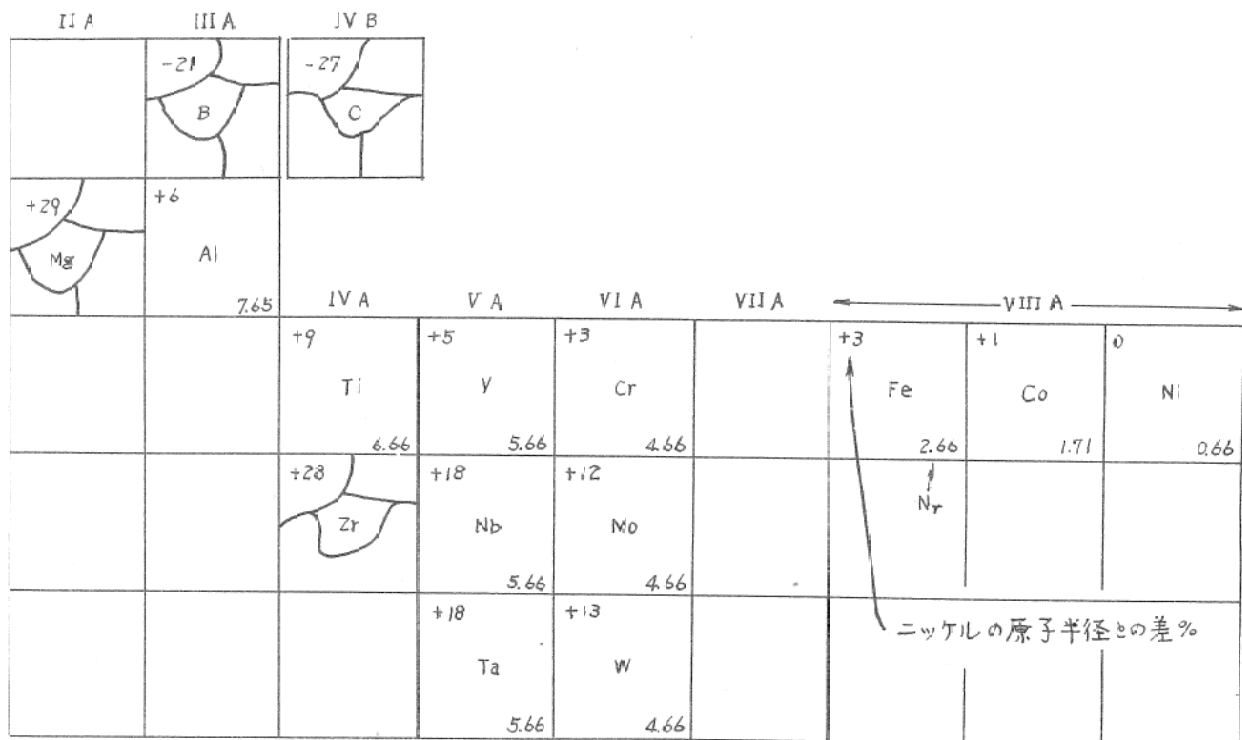
#### (i) $\gamma$ 相の固溶体硬化

ニッケル合金の母相をなす面心立方晶の $\gamma$ 相を固溶体をつくりしかも $\gamma$ 相を硬くする元素は第2図に示す周期律表において、 $\gamma$ 相の硬化にはニッケルの原子半径より大きいもので $r$ 格子

を拡げるように作用する元素に限られている。しかも電子空孔数  $N_v$  の効果が重合している。 $\gamma$ 相を固溶体化する元素としてはコバルト、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、アルミニウムがあるが、これらの元素の原子半径はニッケルの原子半径に比らべて1~13%大きい。しかも電子空孔数  $N_v$  のニッケルとの差は1~7である。

室温において0.01KXの格子常数が変化する添加元素量をニッケルに加え2元合金とした場合の降伏応力の増加 $\Delta YS$ と溶質原子との関係を第3図に示す。同じ格子常数の変化に対して降伏応力の増加は電子空孔数  $N_v$  の大きいもの程直線的に大きくなっている。この  $N_v$  の値は積層欠陥エネルギーと関係があり、同じ第3図に示すように溶質原子の1%当りの積層欠陥エネルギーの変化 $\Delta \frac{\gamma}{GB}$ は  $N_v$  が大きくなる程、大きくなっている。

#### (ii) $\gamma'$ 相 (Ni<sub>3</sub>(Al, Ti))



炭素、硼素、ジルコウム、マグネシウムの原子半径は Goldschmidt の CN12  
他の元素の原子半径はニッケル基2元合金の格子常数より求める。



γ生成元素

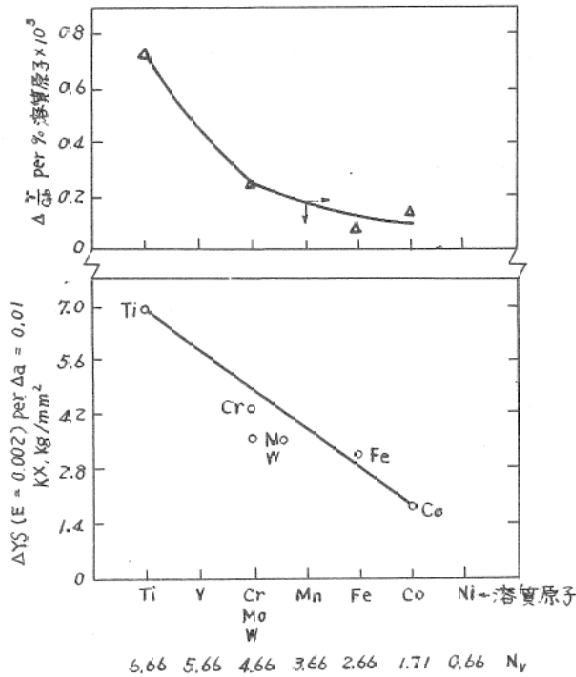


γ'生成元素



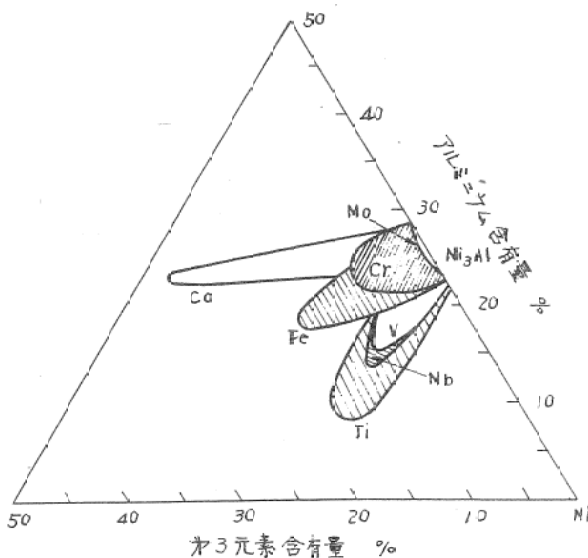
結晶粒界に集る元素

第2図 ニッケル基合金の合金元素の周期律表



第3図 1%溶質原子当りのニッケル合金の積層欠陥エネルギーの変化量  $\Delta \frac{r}{Gb}$  および格子常数 0.01 変化に対する室温降伏応力の変化  $\Delta YS$

ニッケル基合金の耐熱性、高温強度の観点から  $r'$  相が存在することは極めて好ましいことである。 $r'$  の結晶構造は  $L1_2$  で規制構造をなしており逆位相境界を生成して  $r-r'$  合金の強化に寄与する。この  $r'$  は Ni-Al 合金では  $Ni_3Al$  なる化学組成であるが、これに第3元素を加えると固溶体領域を生成する。第4図<sup>5)6)</sup> は 1,150°C における  $r'$  相の固溶体領域を示したものである。これら第3元素のうちコバルトは  $Ni_3Al$  のニッケ



第4図 1150°C近傍での  $Ni_3Al$  固溶体領域

ル原子と置換し、チタン、ニオブ、バナジウムはアルミニウム原子と入れかわり、モリブデン、クロムと鉄はニッケルとアルミニウムの両方の原子と置換すると言われている。

この  $r'$  相によるニッケル基耐熱合金の強化因子を数えあげてみると、(a) 不規則状態の  $r$  相と規則状態の  $r'$  相の間の結合格子歪 (Coherency strain) (b)  $r'$  中の逆位相境界硬化—この強化には  $r'$  の量と大きさ、逆位相境界エネルギーが関係する—などがある。

(1) 逆位相境界エネルギーについて

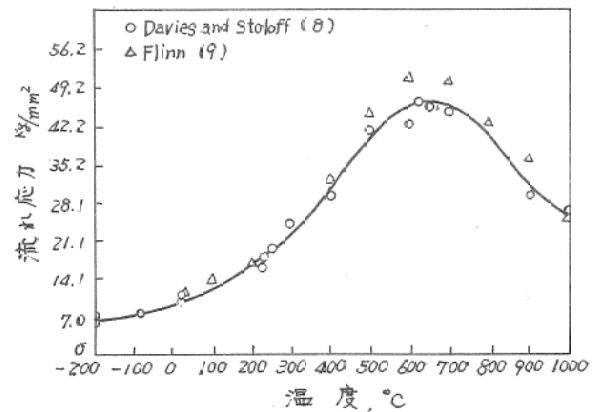
Copley と Kear<sup>(7)</sup> によると、逆位相境界エネルギー (APB) による臨界剪断応力の増加  $\Delta \tau_{APB}$  は

$$\Delta \tau_{APB} = \frac{(APB)}{2b} \dots\dots (1)$$

で表わされるとしている。但し  $b$  はパーガースベクトルである。逆位相境界エネルギーが大きければ臨界剪断応力 (切りがはじめる剪断応力) は大きくなる。この (APB) による合金の臨界剪断応力の増大への寄与は臨界剪断応力の%以上であると言われている。

(2)  $r'$  相の強度

$Ni_3Al$  の高温における 0.2% 流れ応力を第5図<sup>(8)(9)</sup> に示す。600°C あたりで最大の応力を示しているがこの  $Ni_3Al$  に第3元素を添加すると、



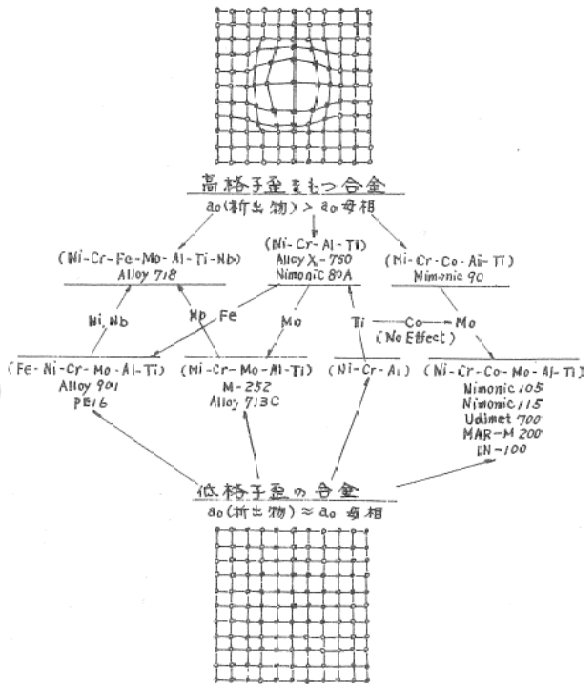
第5図  $Ni_3Al$  の流れ応力と温度との関係

この高温強度の増大には差が出来る。室温と 400°C では、クロム、モリブデン、チタンが  $r'$  相を強化し、800°C ではチタン、ニオブ、タンタルの強化作用が大きい。Copley と Kear の実験によると MAR-M200 の  $r'$  による流れ応力

の増加は、9.8 kg/mm<sup>2</sup> でありこの合金の流れ応力の1/2の値に相当している。

(3) r-r' 相間の格子の結合歪

r 相中に r' 相が析出すると両相を結ぶ格子には歪が生ずる。第6図は添加元素により両相間の格子歪がどのように変るかを示している。



第6図 ニッケル基耐熱合金の合金元素添加による r 相と r' 相間の格子歪

GeroldとHaberkorn によるとこの両相間の格子歪による合金の臨界剪断応力の増加 ( $\Delta\tau_{cs}$ ) は

$$\Delta\tau_{cs} = 3G \epsilon^{3/2} \left( \frac{hf}{2b} \right)^{1/2} \dots\dots(2)$$

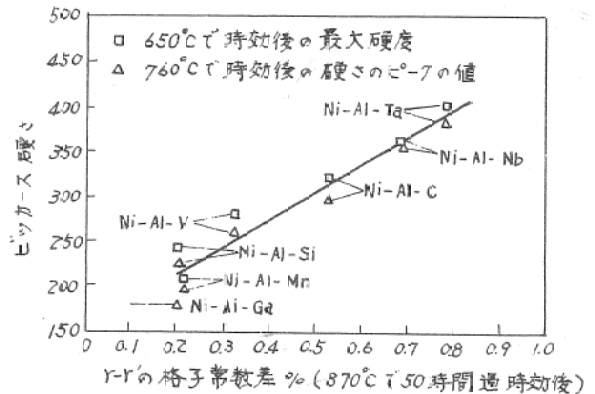
で示されている。ここで G は r 相の剪断弾性係数、 $\epsilon$  : r-r' 相間の格子歪、h : r' 相の平均粒子直径、f : r' 相の容積割合である。

第7図は r-r' 相間の格子歪と合金の硬度の関係を示したものである。格子間の歪 (Mismatch) が大きくなる程、硬さは上昇している。

(2) 式によると、格子間歪の 3/2 乗に比例すべきであるが、横軸を%乗に取りなおしても実験値の点の範囲内に入ってしまふ。

(4) r' を取りまき通過する転位 (By-passing Dislocation)

r' 相の粒が存在すると r 相の転位はこの r' 粒につき当ると転位ループを作ったり、転位の上



第7図 Ni-Al-第3元素合金の r と r' の格子定数の差%と硬度の関係

昇をおこしたりして r' 粒を通り過ぎる。Foreman と Makin<sup>(12)</sup>によると転位のループ生成による臨界剪断応力の増大  $\Delta\tau_L$  は

$$\Delta\tau_L = 0.2Gb\phi \frac{2}{\lambda} \ln \frac{h}{2b} \dots\dots(3)$$

ここで  $\phi$  はバーガースベクトルと転位線の接線との間の角、 $\lambda$  : r' 相間の平均距離、h : r' 粒の平均直径、G : r 相の剪断弾性係数、b : バーガースベクトルである。r' 相の容積割合を増大 ( $\lambda$  から言えば  $\lambda$  の値は小さくなる)、又は r' 粒の大きさを大きくすれば硬化に寄与することになる。(3) 式は低温では成立するが高温になると拡散クリープの現象がおきて来る。r' の周りに転位ループが作られ、転位の上昇運動で回復するまでさらにループ生成が行なわれないうると、クリープ歪  $\epsilon$  は  $\frac{Gb}{\lambda}$  以上の応力で

$$\epsilon = \frac{2\pi\sigma^2\lambda^2 D}{hG^3kT} \dots\dots(4)$$

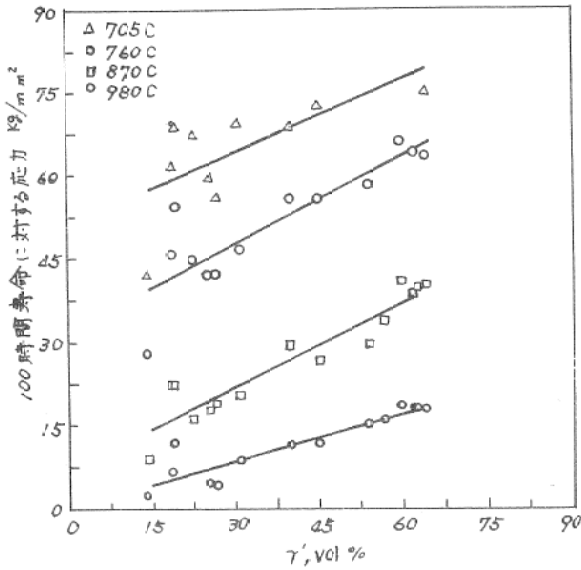
で与えられる<sup>(13)</sup>。ここで D は自己拡散係数、k : ボルツマン常数、T : 温度°K、クリープを防ぐには r' の量を多くして  $\lambda$  を小さくするか、r に拡散しにくい元素を添加するとか、r 粒子を大きくすれば良い。 $\frac{Gb}{\lambda}$  以下の応力では

$$\epsilon = \frac{\pi\sigma b^3 D}{2kTh^2} \dots\dots(5)$$

で与えられている。

(5) r' 相の容積率

第8図に実用合金での 100hr のクリープ破断強度と r' 相の容積率の関係を示している。傾向として容積率の増大につれて強度も上昇している。



第8図 ニッケル基耐熱合金の強度に対する $r'$ の容積率の効果

### 3. 相の安定性

耐熱合金の用途の上での特長の一つは高温で長時間使用されることである。そのため切角 $r'$ 相の量を多く細かく分布させた合金をつくっても長時間高温で使用中に $r'$ 相が凝集して大きくなったり、 $r'$ 相が他の相に変ったりしたら意味がなくなる。

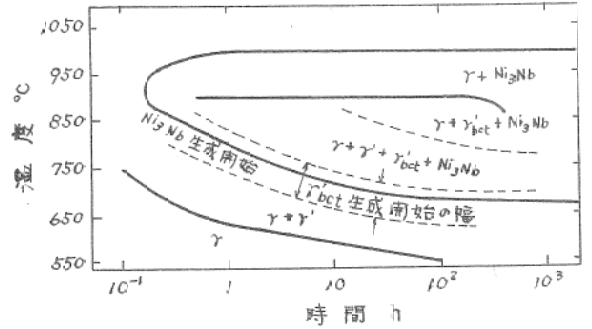
Fleetwood<sup>(1)</sup>によると $r'$ 粒子の直径 $h$ は合金の融溶温度 $T_m$ (°K)の60% ( $0.6T_m$ )以上の温度で

$$h^3 = \frac{64 \tau_e D C_e V_m t}{9 RT} \dots\dots (6)$$

なる式に従って大きくなることを導いている。ここで $t$ は時間、 $\tau_e$ : $r'$ と $r$ 相の境界の自由エネルギー、 $D$ : $r$ 中での $r'$ 溶質原子の拡散係数、 $C_e$ : $r$ 中の $r'$ 溶質原子の原子平衡濃度、 $T_m$ : $r'$ の原子容積割合、 $R$ :ガス常数、である。

実際に $r'$ 相の凝集粗大化を防止するためには拡散係数を小さくするニオブニウムとかタンタルを $r'$ 相に加えること、 $r'$ の容積率を大きくするとよい。

次に $r'$ 相はチタン、ニオブニウム、タンタルなど(これらをXで示す)を多く含むと $Ni_3X$ なる化合物に変化する。チタンの含有の多いNi-22%Cr合金では(チタン/アルミニウム)



第9図 Inconel 718の恒温変態曲線図

の比が $1/4 \sim 5/4$ で、 $r'$ が $Ni_3Ti$ ( $\eta$ -hcp)に変態する。さらにニオブニウムを5wt%含有するInconel 718では第9図に示すように $r' \rightarrow r'pct \rightarrow Ni_3Nb$ に分解して行く。これは $Ni_3Nb$ が $r'$ 固溶体になっているより安定なためである。

### 4. $\sigma$ 相

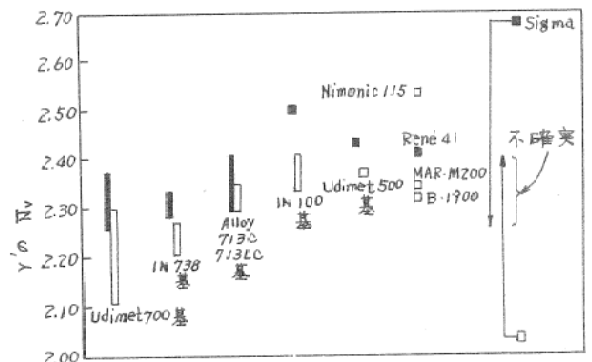
耐熱合金で存在しては困る相の1つに $\sigma$ 相がある。 $\sigma$ 相は脆く材料破壊にすぐつながるからである。 $\sigma$ 相が生成する合金組成の研究によると相計算(PHACOMP)により $\sigma$ 相を生成する組成が求められている。それは

$$\bar{N}_v = \sum_{i=1}^n M_i (N_v)_i \dots\dots (7)$$

である。ここで $\bar{N}_v$ は原子1ヶ当りの平均電子空孔数、 $M_i$ : $i$ 番目のある元素の原子割合、 $N_v$ : $i$ 番目のある元素の電子空孔数、 $n$ :母相中の元素の数である。

$\sigma$ 相が生成する $\bar{N}_v$ を $r$ 相、 $r'$ 相の各相の中の成分について求められた計算式は<sup>(8)</sup>

$$\bar{N}_v = 0.66Ni + 1.71Co + 2.66Fe + 3.66Mn + 4.66(Cr + Mo + W) + 5.66(V + Nb + Ta) + 6.66(Si + Ti) + 7.66Al \dots\dots (8)$$



第10図  $r'$ の $\bar{N}_v$ と $\sigma$ 相析出の関係

であり、この各相の  $\bar{N}_v$  の値が 2.07~2.5 の範囲に入ると  $\sigma$  相が生成すると言われている。第 10 図は  $\gamma$  相を構成する各元素を (8) 式より計算した  $\bar{N}_v$  の値に対して  $\sigma$  相が生成する範囲を示したものである。

## 5. 結 言

以上述べたようにニッケル基耐熱合金の組織は  $\gamma$  相の中に  $\sigma$  相を細く、多量に分布させ、拡散係数を小さくする元素を添加して、しかも 1 原子当りの電子空孔数  $N$  が 2.07~2.5 にならないようにしたものが耐熱合金として好ましいものである。なおこれはニッケル基合金の一面を見たものであり、今迄の研究は主として上述の観点から行なわれたものが多いが、他の側面から見る考え方もあることを付記して終る。

## 参 考 文 献

- 1) R. F. Decker : Strengihening Mechanism in Nikel Base Super alloys, International Nickel Co,
- 2) B.E.P. Beston, I.L. Dillamore and R.E. Smallman : Metal Sci J. 2(1968)12
- 3) B.E.P. Beston, and L.K. France : J. Inst. Metals, 96(1968),105
- 4) R.M.N. Pelloux, and N.J. Grant : Trans, Met, Soc, AIME 218(1960),232
- 5) R. W. Guard, and J.H. Westbrook : Trans, Met. Soc, AIME 215(1959),807
- 6) J.S. Benjamin, B.C. Giessen and N.J. Grant : Trans. Met, Soe. AIME 236(1966), 224
- 7) S.M. Copley and B.H. Kear : Trans. Met, Soc. AIME. 239(1967),984
- 8) R.G. Davies and N.S. Stoloff : Trans, Met. Sc, AIME 233(1965),714
- 9) P.A. Flinn : "Solid Solution Strengthening" Strengthening Mechanism in Solid, ASM, Metal Park, Ohio, 1962, 17
- 10) R.F. Decker and J.R. Mihalisin : Trans, Met, Soc, AIME 62(1969), 481
- 11) V. Gerold and H. Haberkorn : Phys, Status Solide, 16(1966), 675
- 12) A.J.E. Foreman and M.J. Makin ; Phil Mag, 14 (1966), 911
- 13) G.S. Ansell and J. Weertman ; Trans, Met. Soc. AIME, 215(1959), 838
- 14) E.L. Raymond : Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), 1415
- 15) H.L. Eiselstein : ASTM, Special Technical Publication No. 369. Philadelphia, 1965, 62
- 16) W.J. Boesch and H.B. Canada ; "Precipitation Reactions and Stability of Niz Cb in Inconel Alloy 718" International Symposium on Structural Stability in Superalloys, Seven Springs. Pa, 1968, I, 579
- 17) F. J. Rizzo and J. D. Buzzanell : "Effect of Chenistry Variation on the Structural Stability of Alloy 718." International Symposium on Structural Stability in Superalloys, Seven Springs, Pa, 1968, I, 501
- 18) J.R. Mihalisin and D. L. Pasquine : "Phase Transformation in Nickel-Base Superalloys." International Symposium on Structural Stability in Superalloys, Seven Springs, Pa, 1968, I, 134.