Cu-Zn, Cu-Sn 系ともに同材継手の溶接がほとんどである。Cu-Zn 系については、溶加棒は Cu-Si, Cu-Sn, Cu-Al 系のなかから、継手部に要求される耐食性あるいは、機械的性質を満足するものが選ばれるが、表一5のごとく、不活性ガス溶接により良好な継手部が得られる。

Cu-Sn 系は铸造品が多いが、鉛青銅鑄物のごとく、割れ感受性の高いものがあり、第三元素の種類によって溶接構造を避けるべきものが多い。

終りに本稿執筆に際して、有益なご意見を頂いた大阪大学工学部助教授新成夫博士に対し、深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) "Copper and Copper Alloys", ASM, Metal Handbook, 1961, p. 1007~1012
- 2) 金属材料と加工技術講座3. 非鉄材料の選定と加工, 地人書館, 1966, p. 80~81
- 3) 相山正孝: "アルミニウム青銅鑄物の組織と諸性質" 鑄物, Vol. 34, No. 2, p. 48~49
- 4) J. Hinds, "Cupro Nickels", Metal Industry, 1962, No. 8, p. 147
- 5) ヴェヴェ・ボドガエッキ "銅のサブマージアーク溶接性に及ぼす合金元素の影響" 自動溶接 (ソ), 1962, No. 6, p. 54~62
- 6) J.J. Chyle, "The Welding of Copper by the Inert-Gas Metal-Arc Process", W. J. Vol. 31 (1952), No. 8,

- p. 663~686
- 7) "Gases in Nonferrous Metals and Alloys", ASM, Gases in Metals, 1953, p. 23~26
- 8) 西尾安弘, 他: "高純度銅の溶接について" 第19回溶接法研究委員会資料, SW-19-68
- 9) N.C. Ashton Ltd., "The Welding of Aluminium Bronze"
- 10) J.F. Lancaster and D. Slater, "The Cracking of Aluminium Bronze", B.W.J. Vol. 5 (1958), No. 5, p. 238~244
- 11) 野田, 大谷, 他: 未発表
- 12) The ASTM-ASME Joint Committee, "Elevated Temperature Properties of Copper and Copper-Base Alloys", ASTM, STP, No. 181, p. 187
- 13) V. Abrarich, "Cupro Nickel Welded with Aluminum Bronze", W.J. Vol. 37 (1958), No. 3, p. 220~224
- 14) L.H. Hawthorne, "Inert Arc Welding of 90-10 Cupro Nickel", W.J. Vol. 32 (1953), No. 1, p. 31~36
- 15) E. Davis, "Inert Arc Welding of Copper", B.W.J. Vol. 1 (1954), No. 2, p. 53~64
- 16) J.G. Young, "Argon-Nitrogen Mixtures for the Self-Adjusting Arc Welding of Copper", B.W.J. Vol. 3 (1961), No. 7, p. 349~353
- 17) 一海俊景, 他: "銅の窒素または窒素-アルゴン混合ガスシールドアーク溶接について", 第25回溶接法研究委員会資料, SW-226-69
- 18) イ・イ・ルイチコ, 他: "銅厚板のエレクトロスラグ溶接", 自動溶接 (ソ), 1967, No. 10, p. 80
- 19) H. Robinson and J.H. Berryman, "Aircomatic Welding of Copper Base Alloys", W.J. Vol. 30 (1951), No. 1, p. 7~24
- 20) 今井 弘: 銅及銅合金, 共立社
- 21) 中島正樹, 他: 未発表
- 22) 西尾安弘, 他: 未発表

Ni 基耐熱超合金の析出相と溶接われ*

井 川

博**

Precipitated Phases and Weld Crackings of Nickel-Base Superalloys*

by Hiroshi Ikawa**

1. 緒 言

Ni 基耐熱超合金はジェットエンジンやロケットエンジンの構成部材として有用な材料である。しかしながら、従来の Ni 基耐熱超合金はたんに高温強度の向上を意図して開発されてきただけで、その溶接性についてはあまり考慮されなかった。たとえばジェットエンジンでもっとも高温にさらされるタービブレードやノズルに用いられる合金は溶接不可能である。しかし最近では溶

接の重要性が認識され、溶接性のすぐれた合金の開発に努力が払われている。

ここでは現在まで開発された Ni 基耐熱超合金を紹介し、その溶接上もっとも問題となる溶接われについてのべる。さらに Ni 基耐熱超合金の諸性質におよぼす添加元素の影響、合金の主強化相である γ' 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$ およびその他の析出相についても言及する。

2. Ni 基耐熱超合金

1920年代の初期に P.D. Merica によって開発された 'K' モネルが析出硬化型 Ni 基耐熱超合金の最初のものである。その後1940年代にいたってジェットエンジンの

* 原稿受付 昭和44年5月10日

** 正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Osaka University

表-1 Ni 基耐熱超合金の化学組成,

合 金	化 学 組 成 (%)														
	C	Ma	Si	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	B	Zr	Fe	そ の 他
Alloy 713C(a)	0.12	—	—	12.5	残	—	4.2	—	2.0	0.8	6.1	0.012	0.10	—	—
Alloy 713LC(a)	0.05	—	—	12.0	残	—	4.5	—	2.0	0.6	5.9	0.01	0.10	—	—
Alloy 718	0.04	0.20	0.30	18.6	残	—	3.1	—	5.0	0.9	0.4	—	—	18.5	—
Astroloy	0.06	—	—	15.0	残	15	5.25	—	—	3.5	4.4	0.03	—	—	—
B—1900(a)	0.1	≤0.2	≤0.25	8.0	残	10	6.0	≤0.1	≤0.1	1.0	6.0	0.015	0.08	≤0.35	≤0.015S 4.3Ta
GMR—235(a)	0.15	≤0.25	≤0.60	15.5	残	—	5.25	—	—	2.0	3.0	0.06	—	10	—
GMR—235D(a)	0.15	≤0.10	≤0.30	15.5	残	—	5.0	—	—	2.5	3.5	0.05	—	4.5	—
Hastelloy R—235	0.15	—	—	15.5	残	≤ 2.5	5.5	0.6	—	2.5	2.0	—	—	10	—
Hastelloy X	0.10	0.5	0.5	22	残	1.5	9	—	—	—	—	—	—	18.5	—
IN—100(a)	0.18	—	—	10.0	残	15.0	3.0	—	—	4.7	5.5	0.014	0.06	—	1.0V
IN—102	0.06	≤0.75	≤0.4	15.0	残	—	2.9	3.0	2.9	0.5	0.5	0.005	0.03	7.0	0.02Mg
Inconel 625	0.05	0.15	0.30	22.0	残	—	9.0	—	4.0	0.2	0.2	—	—	3.0	—
Inconel 700	0.12	0.10	0.30	15.0	残	28.5	3.7	—	—	2.2	3.0	—	—	0.7	—
Inconel 702	0.04	0.05	0.2	15.6	残	—	—	—	—	0.7	3.4	—	—	0.4	—
Inconel X—750	0.04	0.70	0.30	15.0	残	—	—	—	0.9	2.5	0.8	—	—	6.8	—
M—252, J 1500	0.15	≤0.5	≤0.5	19.0	残	10	10	—	—	2.6	1.0	0.005	—	—	—
MAR—M200(a)	0.15	—	—	9.0	残	10	—	12.5	1.0	2.0	5.0	0.015	0.05	—	—
MAR—M211(a)	0.15	—	—	9.0	残	10	2.5	5.5	2.7	2.0	5.0	0.015	0.05	—	—
MAR—M246(a)	0.15	0.10	0.05	9.0	残	10	2.5	10.0	—	1.5	5.5	0.015	0.05	0.15	1.0Ta ≤0.10Cu
MAR—M421(a)	0.15	≤0.20	≤0.20	15.5	残	10	1.75	3.5	1.75	1.75	4.25	0.015	0.05	≤1.0	—
Nicrotung(a)	0.10	—	—	12	残	10	—	8	—	4	4	0.050	0.05	—	—
PDRL162(a)	0.12	≤0.10	≤0.20	10	残	—	4.0	2.0	1.0	1.0	6.5	0.020	0.10	≤0.50	2.0Ta
PDRL163(a)	0.05	≤0.10	≤0.20	17	残	—	1.5	2.0	1.0	≤0.25	6.25	0.020	0.10	≤0.30	2.0Ta
RA—333	0.05	1.5	1.25	25	残	3.0	3.0	3.0	—	—	—	—	—	18	—
Rene'41	0.09	—	—	19	残	11	10	—	—	3.1	1.5	≤0.010	—	—	—
Rene'62	0.05	≤0.25	≤0.25	15	残	—	9.0	—	2.25	2.5	1.25	≤0.010	—	22	—
Rene'63	0.10	—	—	14	残	15	6	3	—	2.5	3.8	0.015	—	—	—
Rene'85, X-1900	0.27	—	—	9.3	残	15	3.25	5.35	—	3.25	5.25	0.015	0.03	—	—
SEL	0.08	≤0.3	≤0.5	15	残	25	4.5	—	—	2.4	4.4	0.015	—	≤1.0	—
SEL—15	0.07	≤0.3	≤0.5	11	残	14.5	6.5	1.5	0.5	2.5	5.4	0.015	—	≤0.5	—
TAZ—8(a)	0.125	—	—	6.0	残	—	4.0	4.0	—	—	6.0	—	1.0	—	8.0Ta 2.5V
TAZ—8A	0.125	—	—	6.0	残	—	4.0	4.0	2.5	—	6.0	0.004	1.0	—	8.0Ta
TRW1800(a)	0.09	—	—	13.0	残	—	—	9.0	1.5	0.6	6.0	0.07	0.07	—	—
TRW1900(a)	0.11	—	—	10.3	残	10.0	—	9.0	1.5	1.0	6.3	0.03	0.10	—	—
Udimet 500	0.08	—	—	19	残	18.0	4	—	—	2.9	2.9	0.005	—	≤4	—
Udimet 520	0.05	—	—	19	残	12.0	6	1.0	—	3.0	2.0	0.005	—	—	—
Udimet 630	≤0.04	≤0.2	≤0.2	17	残	≤ 1.0	3.1	3.0	6.0	1.1	0.6	0.005	—	17.5	—
Udimet 700	≤0.15	—	—	15	残	18.5	5.2	—	—	3.5	4.25	≤0.005	—	≤1.0	—
Unitemp 1753	0.24	0.05	0.10	16.25	残	7.2	1.6	8.4	—	3.2	1.9	0.008	0.06	9.5	—
Waspaloy A	0.07	≤0.5	≤0.5	19.5	残	13.5	4.3	—	—	3.0	1.4	0.006	0.09	≤2.0	≤0.03S ≤0.10Cu
Waspaloy B	0.07	≤0.75	≤0.75	19.5	残	13.5	4.3	—	—	3.0	1.4	0.006	0.07	≤2.0	≤0.03S ≤0.10Cu

(a) 鑄 造 合 金

(b) Larson-Miller parameter による計算値

クリープ・ラプチャー強さ

クリープ・ラプチャー強さ (kg/mm ²)								代 表 的 用 途
649°C		816°C		982°C		1093°C		
100hr	1000hr	100hr	1000hr	100hr	1000hr	100hr	1000hr	
—	—	42.2	30.9	14.8	9.1	4.5	—	ジェットエンジンのブレードと部品
—	—	43.6	33.0	14.1	10.5	—	—	ジェットエンジンのブレードと部品
73.8	59.8	—	—	—	—	—	—	構造部品, 棒, 薄板
—	63.3	35.2	27.4	10.5	5.6	—	—	高温用鍛圧材
—	—	51.3	38.7	18.3	10.8	—	—	ジェットエンジンのブレード
—	—	26.7	20.4	7.7	—	—	—	ジェットエンジン部品
77.3	70.3	39.4	27.4	12.3	—	—	—	ジェットエンジン部品
59.8	44.3	28.1	21.1	5.3	3.2	—	—	ガスタービンとジェットエンジン部品, 薄板
31.3	21.4	10.9	7.0	3.7	2.1	—	—	ジェットエンジンの薄板部品, 耐酸化性良好
—	—	51.3	38.7	17.6	10.5	6.3	—	ジェットエンジンのブレード
47.1	36.6	8.4	5.2	—	—	—	—	過熱器とジェットエンジン部品
43.6	36.6	12.0	8.4	—	—	—	—	薄板と管
70.3	60.5	30.2	22.5	4.2	2.5	—	—	ガスタービンのブレードと部品
39.4	30.2	9.1	4.9	2.2	1.8	—	—	薄板, 1316°C まですぐれた耐酸化性
56.2	47.8	18.3	11.2	2.5	—	—	—	ガスタービンの部品とボルト
67.5	56.2	24.6	15.5	—	—	—	—	ガスタービン部品, ブレード, 薄板
—	—	52.0	38.7	19.0	13.4	5.6	—	ジェットエンジンのブレード
—	—	52.7	38.7	16.9	11.2	—	—	鈎造タービン翼車, ブレード
—	—	56.2	45.7	19.7	12.7	7.7	4.9	ジェットエンジンのブレード, MAR-M200 より延性にすぐれる
—	—	45.7	35.2	12.7	8.4	3.5	2.1	すぐれた耐高温腐食性と安定性をもつ
—	—	47.8	31.6	15.5	9.1	5.6	—	高強度部品
—	—	51.3	38.0	16.9	11.2	—	—	ガスタービンのブレードと静翼
—	—	36.6(b)	29.5(b)	12.0(b)	—	—	—	高温部品
—	—	—	—	2.5	1.7	1.1	0.6	タービン部品, 放熱管
77.3	71.7	31.6	20.4	7.0	—	—	—	ジェットエンジンのブレードと部品
70.3	54.8	17.6	—	—	—	—	—	816°C まで強力, 溶接性改善
—	—	—	—	—	—	—	—	ジェットエンジン部品用の開発, 薄板合金
—	—	50.6	40.1	14.1	7.0	—	—	ジェットエンジン用鍛造ブレード
68.9	54.8	38.0	27.4	9.1	4.9	—	—	高温部品
—	—	46.4	30.2	13.4	7.7	—	—	高力部品
—	—	—	—	1000C-10.5kg/mm ² で 600~700hr				鍛造部品, 耐酸化性は TAZ-8A より劣る
—	—	—	—	12.4	—	6.7	—	ジェットエンジンの薄板部品
—	—	—	—	14.1	7.7	—	—	ガスタービンのブレード
—	—	51.3	40.8	18.3	12.7	—	—	ガスタービンのブレード
—	—	30.9	22.5	—	—	—	—	ガスタービン部品, 薄板, ボルト
—	—	30.9	22.5	—	—	—	—	Udimet500 と同じ性質をもつ, 溶接性改善
—	—	—	—	—	—	—	—	538°C まで使用
—	71.7	40.8	30.2	11.2	5.3	—	—	ジェットエンジンの部品
80.9	68.9	33.0	23.9	7.0	4.6	—	—	ガスタービン部品, ブレード, ディスク, リング, スペーサー
75.9	61.9	28.1	17.9	4.8	—	—	—	ジェットエンジンのブレード
78.7	71.0	25.3	—	—	—	—	—	ジェットエンジンのディスク

図-1 耐熱超合金の発達経過 (15 kg/mm²-100 hr ラブチャ-強度に対応する温度による)

図-2 実用 Ni 基耐熱超合金の 1000 hr クリープ破断強さの比較

進歩にともない、耐熱性のすぐれた合金の要求が高まり、各種の耐熱合金が開発されるにいたった。

図-1 は各種の耐熱合金の開発年度と 15 kg/mm²-100 hr ラブチャ-強さを示したものであるが¹⁾、Ni 基耐熱合金は 1955 年以降、Co 基および Fe 基耐熱超合金をりようがし、現在ではもっとも強力な合金である。Ni 基耐熱超合金の化学組成、クリープ・ラブチャ-強さおよび主な用途を表-1 に示す²⁾。Ni 基耐熱超合金の高温強度は主として γ' 相の析出硬化によってえている。最近では真空溶解や精密鑄造技術などの進歩によって析出硬化型元素である Al や Ti などの多量添加が可能になり、Inconel 713C、IN-100、MAR-M200、MAR-M246 などの Ni 基超耐熱鑄造合金が開発されている。図-2 は各種の Ni 基耐熱超合金の 1000 hr、ラブチャ-強度を比較したもので¹⁾、鍛造合金にくらべ鑄造合金のクリープ強度がすぐれていることを示している。図-3 は析出硬化型元素である Al、Ti、Nb、Ta および V の添加量と 815°C-100 hr ラブチャ-強度の関係を示したもので¹⁾、析出硬化型元素の添加量が多くなるにともない高

図-3 Ni 基合金の Ti (Nb, Ta, V)+Al 量と 815°C-100 hr ラブチャー強度の関係

図-4 実用析出硬化型 Ni 基耐熱超合金の Al+Ti (at %) 量

(原点からはなれた合金ほど最高使用温度は高い。しかし Al+Ti (at %) 量が 6 % をこえる合金では溶接がきわめて困難である。)

強度がえられている。一般に析出硬化型元素の添加量を増すと鍛造性が低下するので Ti (Nb, Ta, V) + Al が 8 % 以上のものではほとんどが鋳造合金でしめられている。また溶接性も悪くなり、図-4 に示すように、Al+Ti at. % が 6 % をこえると溶接がかなり困難となる³⁾。

3. Ni 基耐熱超合金の機械的性質ならびに溶接性におよぼす合金元素の影響

Ti, Al : Al+Ti 含有量が増すほど一般に Ni 基耐熱超合金のクリープ・ラブチャー強度は高くなるが、同一 Al+Ti 含有量では Ti の多いほどその熱間鍛造性が困難となる。Al は耐酸化性を良くするので、高温強度の要求される鋳、鍛造合金では Al の添加量が増す傾向にある。しかし Al や Ti が多量に含有されると高温われが生じやすくなるといわれている³⁾。

C : C は Nb, Ti などと MC 型の炭化物を形成するほか Cr, Mo, W などと M_6C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$ などの炭化物をつくる。一般にこれらの炭化物は鍛造材の高温強度を高める。MC, M_6C 型の炭化物は主に結晶粒界に析出し、高温でも安定で結晶粒の粗大化を阻止する効果がある。しかし $M_{23}C_6$ は結晶粒界に連続的に析出するのが普通で、この場合には結晶粒界がぜい弱となり、ひずみ時効われの原因となる⁴⁾。

Cr : Cr は合金の固溶体強化と耐酸化性の向上を目的として 13~20% 添加されているが、含有量が多すぎると高温加工性を損う。MAR-M200, MAR-M246 などの最近の Ni 基超耐熱鋳造合金では高温強度をより高めるため、Cr 添加量を減じ、Mo, W などの固溶体強化元素の含有量を増す傾向にある。

Co, Mo, W : Co は γ' 相の Ni 固溶体に対する溶解度を増し、高温延性および溶接性を改善するといわれている³⁾。Mo, W は固溶体強化元素であるが、多量添加されると μ 相または σ 相の生成を助長しぜい化の一因となる⁵⁾。

Nb, Ta, V : これらの元素は MC 型炭化物をつくと

図-5 Nimonic 90 の高温延性におよぼす Zr および B の影響

ともに γ' 相の Al に置換し、 γ' 相を強化するといわれている^{6),7)}。

B, Zr; 普通 B は微量添加され結晶粒界に偏析し、結晶粒界を強化してクリープ・ラプチャー強度を増すのに有効である。しかし B の添加量が多く、 M_3B_2 あるいは M_4B_3 のような硼化物を形成するような場合には、これらの硼化物のまわりで局部溶解が起こり、高温われの発生原因になるといわれている^{8),9),10)}。Zr もラプチャー強度を増す効果があるが、Ni と低融点の共晶を生成し、高温われの原因になる¹⁰⁾。図-5¹⁰⁾ は Nimonic 90 の高温延性におよぼす B および Zr の影響をみたもので、B および Zr の添加量が多くなると高温延性は低下している。

4. Ni 基耐熱超合金の析出相

γ' 相：Ni 基耐熱超合金は主として γ' 相（写真-1）の整合析出により強化されている。純粋の γ' 相は Ni_3Al であるが、一般の合金で析出する γ' 相は Ni および Al の一部に合金元素が置換した形になっている。 Ni_3Al は ordered fcc 構造を有し、格子定数は $3.57\text{\AA}$ で立方体の面心に Ni が隅に Al が位置している⁷⁾。Si, Ti, Mn, V は Al と Co, Cu は Ni と置換するといわれている。Fe, Cr は Ni, Al いずれとも置換する⁷⁾。 Ni_3Al は Ni の固溶体の $\{100\}$ 面に析出し、 $\langle 100 \rangle$ 方向に成長する^{11),12)}。Hagel¹³⁾ らによれば、 γ' 相の格子定数とマトリックスのそれとの差が $\sim 0.5\%$ 以下の場合には γ' 相は球状に、 $0.5\sim 1.0\%$ の場合には立方体もしくは板状に析出するといわれている。図-6 は Ni_3Al のかたさにおよぼす固溶元素の影響を示したものである⁷⁾。図-7 は Ni_3Al の格子定数と固溶元素量との関係をあたえたものである⁷⁾。図-8 および 9 は Ni-Cr-Al 系の 750 および 1150°C における三元系状態図¹⁴⁾ である。ここで

図-6 室温における Ni_3Al のかたさにおよぼす合金元素の影響

図-7 Ni_3Al の格子定数におよぼす合金元素の影響

写真-1 Inconel 713C の薄膜による電子顕微鏡組織
×3000
(マトリックスの長方形の析出物が γ' 相である。)

図-8 750°C における Ni-Cr-Al 三元切断状態図

図-9 1150°CにおけるNi-Cr-Al三元切斷状態図

図-10 1150°CにおけるNi₃Al固溶体領域におよぼす種々の合金元素の影響(半模式的)

γ はNi固溶体, α はCr固溶体, β はNiAl (ordered bcc)である。図-8および9より明かなように, 1150°Cになること γ' および $\gamma+\gamma'$ 領域は急激に狭まり, γ 領域が広がることがわかる。図-10は種々の元素を添加した場合, 1150°Cにおける γ' 単相領域を半模式的に示したもので¹¹⁾, 添加元素の種類により γ' 領域がかなり変化している。とくにTiを添加した場合には, γ' 領域は低Al側へ移行している。

図-11はNi₃Alの0.2% flow stressにおよぼす試験温度の影響をみたもので¹⁵⁾, -196°Cから1000°Cにかけて試験を行なっているが, flow stressは-196°Cから600°Cにかけて温度とともに増すといった特異な現象が現われている⁷⁾。GuardとWestbrook⁷⁾によれば, この現象はC, N, Oなどの不純元素に帰因するひずみ時効硬化によって現われたのではないかとあて

図-11 Ni₃Alの塑性流動応力の温度依存性

る。

Flinn¹⁶⁾は規則格子転位の diffusion-controlled climb にもとづく機構を提唱している。

DaviesとStoloff¹⁵⁾は-196°Cから25°Cにかけて flow stressが温度とともに増大していることを示し(図-11), このような低温度では転位の climb もひずみ時効も起りそうにないとのべている。また600°CでNi₃Alに10%のひずみをあたえ, その間の応力-ひずみ線図をえたが, この曲線はまったくなめらかで, 曲折がなく, この結果からもひずみ時効説は適切でないとのべている。

CopleyとKear¹¹⁾は各種の結晶方位を有するNi₃Alの単結晶については圧縮試験を行ない, 降伏応力は[001]方向については816°C, [011]方向については760°C, [111]方向では649°Cの各温度でそれぞれ最大になるとのべている(図-12)。しかしNi₃Alの flow

図-12 <001>, <011>, <111>方位を有するNi₃Al単結晶の圧縮降伏応力の温度依存性

図-13 <001> 方位に近い方位の Ni_3Al 単結晶の延性の温度依存性

(Ni_3Al の 816°C における延性の谷は Ni 基耐熱超合金, MAR-M200 のそれと一致している)

図-14 MAR-M200 と MAR-M200 から抽出した γ' 相に近い組成を有する γ' 相* の降伏応力の温度依存性

* (5.2 Cr, 9.6 Co, 7.3 Ti, 5.4 Al, 3.2 W, Bal. Ni)

stress が温度とともに増すという特異現象を明確には説明していない。したがってこの問題に関しては今後さらに研究する必要がある。

しかしいずれにしても γ' 相が Ni 基耐熱超合金の機械的性質に影響しているのは確かである。たとえば図-13¹⁷⁾であるが、これは <001> 方位に近い方位を有する Ni_3Al の単結晶の伸び、絞りと実用合金である MAR-M200 の伸びを併記したもので、M200 の伸びの谷と Ni_3Al の延性の谷が一致している。また図-14¹⁸⁾は MAR-M200 に析出した γ' 相と同じ組成のものを溶解し、機械的試験を行なった結果で最大強さを示す温度はほぼ一致している。この温度以下で γ' 相と MAR-M200 の強度

差が大きくなるのは MAR-M200 のマトリックスの固溶体強化が関与しているためであるといわれている。

その他の析出相としては MC, MoC, M_{23}C_6 , M_7C_3 型の炭化物, $\mu[(\text{Fe}, \text{Co})_7(\text{Mo}, \text{W})_6]$, η , Laves (Fe_2Ti), σ , χ 相などがあげられる。表-2 は Beattie と Hagel¹⁹⁾ が Inconel 700, 702, 713, 718, X-750, René 41, 62, B-1900, Udimet 500 の析出相の格子定数, 結晶形について検討を加えた結果である。

5. Ni 耐熱超合金の溶接われ

5.1 概 説

一般に溶接われは高温われと低温われに大別される。このうち高温われは固相温度近傍で発生する凝固われと時効温度領域において発生するわれにわけられる。

低温われについては冶金的な要因もあるが、内的あるいは外的拘束により誘起された応力がわれ発生に対して比較的大きく影響する²⁰⁾。これにくらべて高温われ、たとえば凝固われでは、われが発生するような温度領域において作用する応力が小さく、われの発生に関与するのは主に最終凝固域の液膜の凝固温度とかその分布状態、また凝固完了後の延性の回復率などである。すなわち凝固われに関しては冶金的な因子がわれ発生の支配的な要因といえる。

凝固われの機構については一般によく知られているように、Pellini²¹⁾らによる Strain theory, Pumphrey²²⁾らによる Shrinkage-Brittleness theory, Borland²³⁾らによる Generalized theory などがあるが、いずれも最終凝固域における残留融液の量が少なくなったときにわれが発生するとしている。すなわち残留融液の凝固温度とマトリックスの凝固温度との差が大きいほどわれは発生しやすいといえる。

いっぽう Ni 基耐熱超合金の溶接上もっとも問題とされるのは溶接われである。この溶接われは溶接時に発生する高温われと後熱処理中に発生するひずみ時効われに大別される。ここでは溶接時の高温われについてのべる。

5.2 各種 Ni 基耐熱超合金の溶接われ

T.E. Kihlgren²⁴⁾ らは X 型われ試験片を用い、Ni を 35~80%, Cr を 14~20% 含有する Ni-Cr-Fe 合金の高温われについて研究を行なった。その結果、80Ni-14Cr-6Fe 合金では Si を 0.42~1.39% にかえてわれ感受性をみたが、1.39% Si の合金がもっともわれ感受性が高かった。また 80Ni-20Cr 合金でも Si を 0.28~1.28% にかえてはいるが、やはり Si が増すとわれ感受性が高くなるのとべている。しかし Si の悪影響は Nb を添加することによりあるていど緩和できることを示した。図-15 はその一例である。すなわち、80Ni-14Cr-6Fe 合金

表-2 析出硬化型 Ni 基耐熱合金の諸相

合金名	相	安定存在領域	結晶構造	格子定数 (Å)
Inconel 700	Matrix	約 1246°C で熔融	Fcc	3.572
	γ'	...	Ordered fcc	3.590
	$M_{23}C_6$	1093°C 以下	Complex cubic	11.26
	TiC, TiN	熔融温度以下	Cubic NaCl type	4.34, 4.26
	$M_{23}C_6$	...	Complex cubic	10.77
Inconel 702	Matrix	...	Fcc	...
	γ'	約 982°C 以下	Ordered fcc	...
	$M_{23}C_6$	約 982°C 以下	Complex cubic	...
	M_7C_3	982~1080°C	Hexagonal	...
Inconel 713	Matrix	...	Fcc	...
	γ'	...	Ordered fcc	3.58
	Ti(C,N)	...	Cubic NaCl type	4.29
	Cb(C,N)	...	Cubic NaCl type	4.19
	Sigma	...	Tetragonal	...
	M_6C	...	Complex cubic	11.02
Inconel 718	Matrix	約 1232°C で熔融	Fcc	3.60
	γ'	871°C 以下	Fcc	3.62
	Ni_3Cb	1010°C 以下	Orthorhombic	a=5.106 b=4.251 c=4.556
	$Fe_2(Cb,Ti)$	...	Laves	a=4.77 c=7.79
	Cr_7C_3	...	Hexagonal	...
	CbC	760~1038°C	Cubic, NaCl type	...
	TiC	1204°C	Cubic, NaCl type	...
	M_6C	927°C 以下	Complex cubic	...
	Matrix	1316°C で熔融	Fcc	3.569
	γ'	927°C 以下	Ordered fcc	3.596
	$M_{23}C_6$	871°C 以下	Complex cubic	10.63
	CbN	熔融温度以下	Cubic, NaCl type	4.38
	TiN	熔融温度以下	Cubic, NaCl type	4.23
René 41	Ni_3Ti	...	Hexagonal (η)	...
	Matrix	約 1232°C で熔融	Fcc	3.60
	γ'	1052°C 以下	Ordered fcc	3.59
	M_6C	1177°C 以下	Complex cubic	11.10
	$M_{23}C_6$	927°C 以下	Complex cubic	10.74-10.77
	TiC	熔融温度以下	Cubic, NaCl type	4.32
	Ni_3Ti	...	Hexagonal (η)	$a_0=5.093$ $c_0=8.276$
	μ	1038°C 以下	Hexagonal	a=4.80
	TiN	熔融温度以下	Cubic, NaCl type	...
	Matrix	...	Fcc	...
René 62	γ'	...	Fcc	...
	$(Fe_3Cr)_2(Mo, Co, Ti)$	...	Laves	...
	$M_{23}C_6$	816°C 以下	Complex cubic	...
	MC	熔融温度以下	Cubic, NaCl type	...
	μ	1038°C 以下	Hexagonal	...
	Matrix	...	Fcc	...
B1900	γ'	...	Ordered fcc	...
	TiC	...	Fcc	...
	M_6C	...	Fcc	...
	$M_{23}C_6$	...	Complex cubic	...
	M_3B_2	...	Tetragonal	a=5.60 c=3.13
	Matrix	...	Fcc	3.578
	γ'	1093°C 以下	Ordered fcc	3.589
Udimet 500	$M_{23}C_6$	1038°C 以下	Complex cubic	10.68-10.72
	TiN	熔融温度以下	Cubic, NaCl type	4.25
	Sigma	...	Tetragonal	a=8.800 c=4.599

図—15 80Ni-14Cr-6Fe合金の高温われにおよぼす Nb および Si の影響

では Nb/Si が 4.5 以上になると高温われが生じなくなる。80 Ni-20Cr 合金のわれを防止するためには Nb/Si を 3.8 以上にすればよい。Ni-Cr-Fe 合金では含有鉄量を増すにしたがって高温われを防止するためには Nb/Si の値を大きくする必要がある。60 Ni-15Cr-25Fe 合金では Nb/Si が 7 以上、35Ni-15Cr-50Fe 合金では Nb/Si が 8 以上になるように Nb を添加しなければならないことを明らかにした。しかし Si の悪影響の原因ならびに Nb の効果については推測の域を出ていない。

G.R. Pease²⁵⁾によれば、Cu, Cr, Fe, Co など Ni と広範囲にわたって固溶体を形成する元素は Ni 基耐熱超合金の溶接われにはほとんど影響しない。しかし S, P, Zr, B, Pb は Ni にほとんど固溶せず、共晶反応により低融点物質を結晶粒界に形成するため、われ感受性を高め、きわめて有害である。Al, Ti, Si, Mo, C はごくわずかに添加された場合にはわれ感受性に対してそれほど悪影響をおよぼさないが、限界量をこえると高温われの原因となる。雰囲気ガスはブローホールの原因となるがわれの原因にはなりにくい。Mn は 4 % 近く添加されてもわれには影響しない。Mg は Ni 中に存在する S と反応して安定は高融点硫化物を形成し、低融点の Ni 硫化物の生成を阻止するため S の害を除くのに有効である。Nb は Si の害を緩和するため添加されるとのべている。

J.D. Carey²⁶⁾らは Inconel のマイクロフィシャーについて研究を行ない、ウィーピング技術を用いればマイクロフィシャーを少なくすることを示した。しかしマイクロ

フィシャーの原因を明確にすることはできなかった。

J.N. Cordeau²⁷⁾らは Inconel, INOR-8(16.14Mo, 6.7Cr, 4.03Fe, 0.06C, 0.001B, 0.59Si, 0.01Al, 0.01Ti, 0.42Mn, 0.04W, 0.01Cu, 0.007S, 0.003P, 0.08Co, Bal. Ni) の溶着金属のマイクロフィシャーについて検討を加え、すべてのマイクロフィシャーは結晶粒界およびデンドライトの境界で生じており、その原因として偏析した不純物をあげている。しかし不純物が何であるか明らかにしていない。

W.F. Savage²⁸⁾らは Hastelloy X の高温われについて研究し、HAZ および溶融域における溶接われはマイクロ偏析に帰因すると述べている。すなわち、溶接溶融域では溶質元素が偏析した結晶粒界や凝固により生じた亜結晶粒界でわれが発生している。HAZ では溶融線に隣接した溶質元素の偏析している結晶粒界の microconstituents のところでわれている。しかし W.F. Savage からも偏析元素を明らかにしていない。

W.A. Owczarski²⁹⁾らは Udimet 700 および Waspaloy の HAZ われの原因について検討を加えた。HAZ と同様の熱サイクルをあたえ、その過程における高温延性と顕微鏡組織を対応させることによりわれのモデルをより明確にした。彼等はつぎのように述べている。すなわち初期溶融は Udimet 700 では固相温度以下で起こり、Waspaloy では固相温度もしくはそれ以下の温度で起こる。そして溶融は MC 型炭化物の近傍で生ずる。これは急熱により MC 型の炭化物の周辺で急激な分解が起こり、MC 型炭化物を構成している元素がマトリックス中へ拡散するのにじゅう分な時間がないため、MC 型炭化物の近傍で溶質元素の濃度の高い領域ができ、その領域で局部溶融がおこるのであろうと考えている。このような局部溶融した領域は最も延性が低く、高温われが発生しやすいとしている。Udimet 700 では硼化物も溶融に関与している。

K.C. Wu²⁹⁾らは René 41 のわれについて検討を加え、その原因として低融点の Ni-B 共晶をあげている。

D.S. Duval³⁰⁾らは Hastelloy X と Inconel 718 の HAZ の諸性質と高温われ感受性について研究した。その結果によると、Hastelloy X および Inconel 718 とも初期溶融は炭化物の近傍で起こり、この領域は最も高温延性が低下し、高温延性の回復率も低く、高温われが生じやすいと考えている。

HAZ の高温われ感受性を左右する要素として高温延性がきわめて低い領域の広がりならびにその持続期間と延性の回復率および延性の絶対値をあげている。

筆者^{31), 32)}らは Ni 基超耐熱鋳造合金の一種である Inconel 713C の溶接われについて検討を加えてきたが、

* 配合値

写真-2 Inconel 713C のわれ感受性におよぼすC含有量の影響 (Bead-on-plate 試験結果)

写真-3 低炭素 Inconel 713C に認められた結晶粒界の微細白色相 (矢印) $\times 400$

Inconel 713C では写真-2に示すようにC含有量が増すとむしろわれ感受性は低下するという実験結果をえている。Inconel 713C ではCを増すと Nb(C, N) の量は多くなる。低炭素の Inconel 713C では結晶粒界に低融点の白色相 (γ' 相と Ni の固溶体との共晶) が生成されており、この白色相が Inconel 713C の高温われの主要原因と考えている。写真-3は結晶粒界に晶出した微細白色相を示す。

以上各種の Ni 基耐熱超合金の高温われを紹介したが、われの真の原因については不明な点が多い。すなわち、ほとんどの論文において、偏析による結晶粒界の溶融温度の低下を高温われの原因と考えている。したがって、今後は結晶粒界に偏析する元素の種類、量、それによる結晶粒界の溶融温度の低下の程度、共晶の有無、種

類、溶融温度などについて一層の研究が望まれる。さらに高温われが固相温度以下で生ずることもじゅう分考えられるので、その原因を追求するためには、結晶粒界の強度およびマトリックスの強度と延性に対する偏析、析出物、介在物、固溶元素などの影響についても検討する必要がある。

いっぽう実用上高温われ感受性を判定する方法も重要である。現在高温われ試験法としては Vareststraint 試

図-16 高温われ感受性の低い Inconel 718 の高温延性試験結果 (Gleeble Test)

図-17 ミクロフィッシャーの発生しやすい Inconel 718 の高温延性試験結果 (Gleeble Test)

験, Murex 高温われ試験, Houldcraft 試験, 高温延性試験などがあるが, なかでも高温延性試験により合金の高温われ感受性を判定している場合が多い^{9), 27), 30), 33)}. 高温延性試験法は Nippes と Savage³⁴⁾により開発されたもので, 試験片に HAZ の任意の熱サイクルをあたえながら加熱中あるいは冷却中の任意の温度で急速引張試験が行なえるようにしたものである. 高温延性試験結果と高温われ感受性との関連性については現在つぎのようなことがいわれている^{9), 30), 33)}.

(1) nil-strength 温度に急熱後, 冷却中における延性および強度の回復率, 絶対値が大きいほどわれ感受性は低い.

(2) nil-ductility 温度領域の広いほどわれ感受性は高い.

たとえば, 図-16 および 17 は Inconel 718 の高温延性試験結果の一例であるが³³⁾, 図-17 のような延性挙動を示す合金は高温われ感受性が高いといわれている.

6. む す び

Ni 基耐熱超合金の溶接われのうち高温われについて簡単にのべたが, 溶接後の後熱処理中に発生するひずみ時効われも含めて, 溶接われの原因についてはいまだじゅうぶんに解明されておらず, 今後, 下記のような問題についていっそうの研究が望まれる.

- (1) 溶接われ発生温度の実測
- (2) 結晶粒界の偏析, 不純物, 析出相, 生成相などに関する X 線マイクロアナライザーによる研究
- (3) 結晶粒界の強度におよぼす偏析, 不純物, 析出相, 生成相などの影響
- (4) マトリックスの塑性変形能におよぼす合金元素, 析出物, 介在物などの影響
- (5) 合金の塑性変形能におよぼす結晶粒界とマトリックスの強度差の影響
- (6) 凝固現象と凝固われとの関連性
- (7) γ' 相の析出速度におよぼす合金元素の影響

本文を終るにあたり引用させていただいた参考文献の著者の方々に對し厚くお礼申し上げます.

参 考 文 献

- 1) 武田修三他; 日本金属学会会報, Vol. 6. (1967), No. 11, 783~802
- 2) 依田連平; 金属材料, Vol. 8 (1968), No. 1, 3~24
- 3) M. Prager et al., "Welding of Precipitation-Hardening Nickel-Base Alloys", Welding Research Council, Bulletin, 128, Feb., 1968
- 4) J.F. Barker et al.; Trans. ASME pub., 1964, paper No. 63-WA-328
- 5) 武田修三他; 学振第123委研究報告, Vol. 4 (1963), No. 1, 54, 78
- 6) M.N. Pelloux et al.; Trans. AIME, vol. 218 (1960), 232
- 7) R.W. Guard; Trans. AIME, vol. 215 (1959), No. 10, 807
- 8) W.O. Owczarski et al.; W.J., vol. 44 (1965), 241s
- 9) W.O. Owczarski et al.; W.J., vol. 45 (1966), No. 4, 145s-155s
- 10) N. Stephenson et al.; B.W.J., vol. 9 (1962), No. 5, 30₁
- 11) E.A. Fell et al., "Structure Processes in Creep", Iron and Steel Institute, 1961, 133
- 12) R.O. Williams. AIME, vol. 215 (1959), No. 12, 1026
- 13) W.C. Hagel et al., "Precipitation Process in Steels", Iron and Steel Institute, 1959, 98
- 14) A. Tayler et al.; J. Inst. Metals, vol. 81 (1952-53), 451
- 15) R.G. Davies et al.; Trans. AIME, vol. 233 (1965), No. 4, 714-719
- 16) P.A. Flinn; Trans. AIME, Vol. 218 (1960), No. 2, 145-154
- 17) S.M. Copley and B.H. Kear; Trans. AIME, vol. 239 (1967), No. 7, 977-984
- 18) B.J. Pearcey et al.; Trans. ASM, vol. 60 (1967), 634-645
- 19) H.J. Beattie and W.C. Hagel; Trans. AIME, vol. 221 (1961), No. 2, 28-35
- 20) 松井繁明; アーク溶接継手の収縮と拘束応力およびこれにともなう溶接割れの研究
- 21) W.S. Pellini; Foundry, vol. 80 (1952), 124-133, 192, 194, 196, 199
- 22) W.I. Humphrey et al.; J. Inst. Metals, vol. 75 (1948), 235-256
- 23) J.K. Borland; B.W.J., vol. 7 (1960), 508-512
- 24) T.E. Kihlgren et al.; W.J., vol. 25 (1946), No. 11, 769s-775s
- 25) George R. Pease; W.J., vol. 36 (1957), No. 7, 330s-334s
- 26) J.D. Carey et al.; W.J., vol. 41 (1962), No. 12, 529s-522s
- 27) J.N. Cordea et al.; W.J., vol. 43 (1964), No. 11, 481s-491s
- 28) W.F. Savage et al.; W.J., vol. 45 (1966), No. 1, 13s-25s
- 29) K.C. Wu et al.; W.J., vol. 46 (1967), No. 1, 32s-38s
- 30) D.S. Duvall et al.; W.J., vol. 46 (1967), No. 9, 423s-432s
- 31) 井川博他; 溶接学会講演概要, vol. 2 (1968), 163, 165
- 32) 井川博他; " " " " vol. 4 (1969), 121
- 33) W. Yeniscavich; W.J., vol. 34 (1966), No. 8, 344s-356s
- 34) E.F. Nippes, W.F. Savage et al.; W.J., vol. 34 (1955), No. 4, 183s-196s