

熱測定によるニッケル基合金の材質管理

Application of Thermal Analysis to the Quality Control of Nickel-base Alloys

村田純教*, 湯川夏夫*

1. はじめに

ほとんどすべての金属材料は凝固過程を経て製造される。特に高合金材料では鍛造材であっても、その凝固・析出反応に伴う偏析等、鑄造組織の不均一性が使用時の特性に大きく影響する。従って、凝固・析出反応の把握はこれら高合金材料にとって不可欠である。従来、金属の凝固研究では主として全熱分析が行われ、示差熱分析(DTA)による研究は少ない^{1)~4)}。近年 DTA の性能が向上し、わずかな熱収支しか伴わない反応を含む凝固・析出過程の解析に、この方法が有力な手段となると考えられる。ここでは当研究室で行っている DTA によるニッケル基超耐熱合金の凝固挙動の解析の手法と DTA による材料の評価および管理の可能性について述べる。

2. DTA による凝固挙動解析

(1) 測定条件

凝固挙動の研究では主として合金融体を冷却し、凝固する際に現れる反応を冷却曲線によって測定する。その際、冷却速度をあまり速くすると過冷のため本来の反応温度を示さないばかりか、反応速度の違い固相反応を見落す恐れがある。また試料重量が多すぎると各反応のピーク面積が増大し、温度差の小さい2つの反応を1つと見なしてしまう。われわれはニッケル基超耐熱合金の測定条件を種々検討した結果、冷却速度 5~10°C/min、試料重量約 0.2 g の条件で最も分解能のよい DTA 曲線が得られた。Fig. 1 に例として IN-100 合金(規格組成, wt%: 3~11Cr, 13~17Co, 2~4 Mo, 4.5~5.0Ti, 5~6Al, 0.7~1.2V, 0.15~0.2C, 0.01~0.02B, 0.03~0.09Zr, bal. Ni)の冷却曲線を示す。a)はわれわれの研究室で真空理工(株)製のDT-1500Hを用いて、b)は Burton²⁾が DuPont 990 熱分析システムを用いて測定したものである。当初、a)の P₂, P₃ はノイズと思

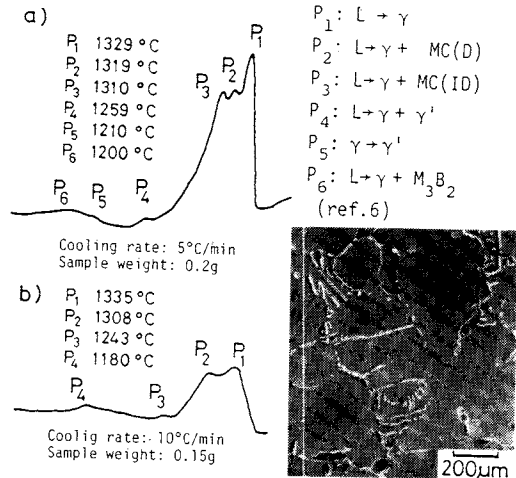


Fig. 1 DTA curve and microstructure.

a) after Murata *et al.* (ref. 6)
b) after Burton (ref. 2)

われたが、繰り返し実験によって2つのピークと確認された。これら2つの曲線におけるピーク数の違いは微量な組成の差もあるが、主として装置や測定条件の違いによるものと考えられる。

DTA ピーク温度の決定は剛熱分析連合の方法⁵⁾に従い、温度補正には Au および Ni の融点を用いている。(2) ドープ法と急冷法⁶⁾

ドープ法は一定組成の母合金のほぼ同一箇所から採取した素材に各元素を単独に添加した試料について DTA 測定を行うもので筆者らの開発によるものである。この方法ではドープ元素の影響が直接 DTA 曲線に現れる。従って、組成の複雑な高合金材料において各合金の果す役割、すなわちマイクロロイニングの効果を調べる方法として最適である。

合金の溶解、凝固過程で DTA の昇・降溫曲線に現れる各反応を同定する方法として不可欠なのが急冷法である。この1つは Fig. 2 (b) に示すように DTA の途中の種々の温度、T で炉の通電を中止し、あるいは炉を急に取り除いて急冷し、その後の反応を極力抑える途中急冷である。この方法で得られた試料と通常の DTA 後の試料の組織を比較し各反応を同定する。他の1つは Fig. 2 (a) に示すように DTA 後の試料を各反応の直上の温度まで再加熱して一定時間保持した後急冷する再加熱急冷である。この方法は途中急冷より冷却速度を大きくすることができるが、in situ には DTA 曲線を測定できないので各ピーク間の温度差が比較的大きい場合には有効である。当研究室ではドープ法と急冷法を用いて IN-100, Hastelloy X, Waspaloy, Inconel 718 他、種々のニッケル基超耐熱合金について解析を行っている。

*豊橋技術科学大学: 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 〒440
Yoshinori Murata and Natsuo Yukawa:
Toyo-hashii University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi, 440 Japan.

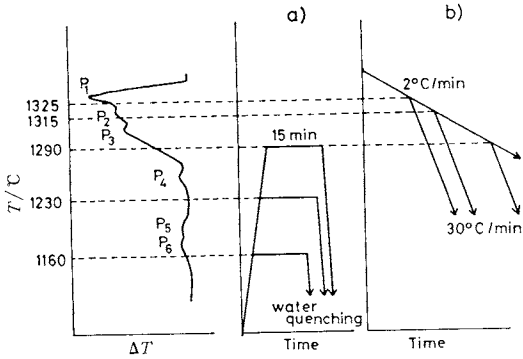


Fig. 2 Schematic diagram of heat treatment for identifying solidification behavior.

3. DTA曲線と合金の特性

材料の特性、特にその強度は組織と密接な関係がある。凝固組織は3次元の樹枝状構造をもち、それらは組成や冷却速度によって大きく変わるため極めて複雑である。DTA測定によって得られた凝固情報はこのような組織情報の複雑さをカバーする。すなわち一定条件で測定したDTA曲線の違いから強度特性を予測することが可能であり、品質管理に利用できる。

筆者らは8種類のIN-100合金について行った常温引張および高温クリープラプチャー試験結果をDTA曲線の形状と対比させ統計的に解析を行った¹⁾。その結果、常温引張強度や伸びの変動にはMoによる γ マトリクス相の固溶強化が影響していること、およびラプチャー寿命、 t_r や伸び、 e の変動は粒界に晶出したMC炭化物の形態に依存することを示した。さらにドープ実験の結果、粒界の片状(Flaky)MCがラプチャー寿命の低下と関連することを明らかにした。MC炭化物の組織制御による強度向上の一例を次に示す。

Fig. 3はIN-100合金にWとTaをそれぞれ0.81at%ずつ各単独添加した試料のDTA冷却曲線で、測定条件はFig. 1(a)と同じである。Fig. 1(a)と比べて大きな相違はWドープ合金では P_2 および P_3 のMC生成反応が1つになっており、Taドープ合金ではそれらがさらに初晶出反応 P_1 と1つになっている点である。これらの合金の組織(Fig. 3)はFig. 1の母合金のそれに比べ白く見えるMCが粒状で均一に分散している。ドープ合金どうしを比べるとTaドープ合金のMCの方がWドープのそれより分布が均一である。IN-100とTaドープ合金について行ったクリープラプチャー強度試験の結果をFig. 4に示す⁷⁾。それぞれ2本の試験片についての結果で、いずれもTaドープ合金の方が約20%長い寿命をもつ。このように組織の変化はDTA曲線の形に現れ、

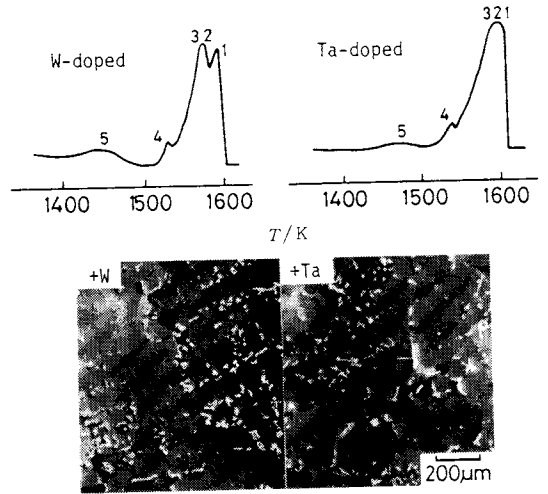


Fig. 3 DTA curves and microstructures of W- and Ta-doped alloys.

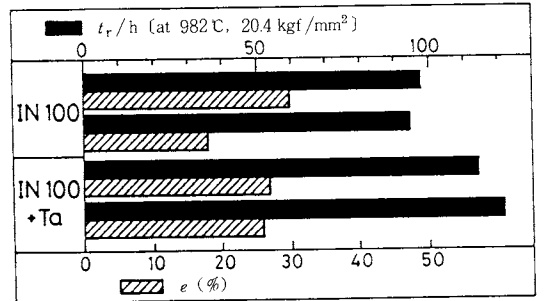


Fig. 4 The comparison of rupture life and elongation of IN-100 as DS samples with those of Ta doped alloy as DS. (The amount of Ta doping is 0.81at%)

それによって強度特性をも推し測ることができる。これは一例であり、この他にも微量元素の変化とDTA曲線の変化とを対応づけることによって幅広い応用が可能である。

これまで冷却曲線を中心に述べてきたが、冷却曲線における初晶出反応温度(T_{P1})と昇温曲線における溶融開始ピーク温度(T_{P0})との差 $\Delta T_p (=T_{P1} - T_{P0})$ はその合金の凝固温度範囲を与える。この ΔT_p は製造性を支配する因子の1つで実用上 ΔT_p の評価も重要である。

4. おわりに

ニッケル基超耐熱合金の凝固・析出反応は主に1200~1500°Cの高温で起る。このような高温ではDSC測定は不可能で、現在のところDTAが最も有力である。DTA曲線を品質管理に利用するためにはその曲線と諸

特性との関連が明らかにされていることが必要であり、基礎データの収集が不可欠である。これらのデータが確立されれば DTA 測定が高合金材料の特性評価手段として、より広く利用されると考えられる。

参考文献

1) N. Yukawa, Y. Murata and T. Noda, Proc. the 5th Intern. Sympo. on Superalloys, (1984), 83.
 2) C. B. Burton, Proc. the 3rd Intern. Sympo. on Superalloys, (1976), 147.

3) L. Ouichou, F. Lavaud and G. Lesoult, Proc. the 4th Intern. Sympo. on Superalloys, (1980), 235.
 4) M. Lamberigts, J. M. Theret and J. M. Drapier, High Temperature Alloys for Gas Turbines, (1982), 747.
 5) G. Lombardi, For Better Thermal Analysis, 2nd ed. (1980), p24.
 6) 村田純教, 湯川夏夫, 野田俊治, 三谷状士, 鉄と鋼, **71** (1985), 127.
 7) 村田純教, 湯川夏夫, 須賀 清, 未発表.

< 国際誌紹介 >

★ E. Buzágh and J. Simon (Eds.), Journal of Thermal Analysis, an international forum for thermal studies. John Wiley and Sons & Akademiai Kiado. 隔月発行, 525~565 ドル/年

1969年に創刊され、1985年は Vol. 30 が発行中である。仏国、スペイン、英国、フィンランド、ソ連、ハンガリー、日本、米国およびインドから計9名の地域編集委員が参加している。世界11ヶ国から熱分析の大御所21名が編集顧問として名を連ね、わが国からは神戸博太郎教授(群馬大・工)が参画しておられる。熱分析とカロリメトリーに関する論文集で、主題は、Individual techniques (TG, EGD, EGA, DTA, DSC, TAM他), Multiple techniques, Calorimetry of all types, Thermometry-enthalpymetryなどである。化学、物理化学、ポリマー、生物、材料関連などの広い分野からの原論文、コミュニケーション、総説ならびに最新装置紹介、新刊紹介、関連する学術雑誌抄録などが掲載されている。現在、世界各国で454件の定期購入が行われ、その内、わが国では30件購入されている。古くからの有名な国際誌や特によく知られている Thermochimica Acta に比べ、専門分野の性格にもより、必ずしも広く知られていないきらいがある。今後、益々これらの分野の発展と改質が期待される昨今であるので、この雑誌をご存知ない方や、未購入の方々に購読をお勧めするとともに、広くご投稿をお願いしたい。

★ R. C. Mackenzie (Ed.), Thermal Analysis Abstracts (TAA). John Wiley and Sons Ltd. & Akademiai Kiado. 隔月発行, 300~330ドル/年

国際熱分析連合(ICTA)の公式刊行物である。1971年に創刊され、現在、1984年 Vol. 13 が発行中である。この抄録誌の内容は ICTA 命名法委員会により定義された熱分析技法(J. Thermal. Anal., **13**, 387~392 (1978), 熱測定, **5**(4), 167~168 (1978))による研究結果ばかりでなく、多くの熱分析研究者が興味をもつデータ、例えば calorimetric data, thermodynamic constants, thermal conductivity information など、厳密な意味では熱分析法によらない各種の研究成果も網羅されている。この編集方針により、巾広く抄録作業が行われ、国際的に約35名(日本から5名協力)の抄録者が各自の分野について協力している。50~100語のアブストラクト、原論文誌名、キーワード表による分類番号、著者索引などが示され、各号毎に約200件程度の論文抄録がある。近い将来、トピックの総説掲載の予定である。これらの編集は Mackenzie 教授(英)を委員長として、地域編集委員など各国から7名の委員により行われている。現在、世界的に149件(内、日本では5件)の定期購入が確保されている。大変に重要であるが、手数のかかる作業による刊行物としては販売部数が少く苦慮している。多くの方々のご支援により存続したく、グループ毎で定期購入されることを特にお勧めする次第である。

以上の両雑誌の詳細な内容紹介と購入申込パンフレットが出版社から届き、学会事務局にありますのでご利用下さい。

谷口雅男(東工大・工) ICTA 刊行物委員,
 J. Therm. Anal., TAA 日本及びアジア
 地区編集委員