HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ニッケル基超合金の電解加工における熱処理の影響
Author(s)	牧野, 英司; 佐藤, 敏一
Citation	北海道大學工學部研究報告, 120, 53-64
Issue Date	1984-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41857
Type	departmental bulletin paper
File Information	120_53-64.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第120号（昭和59年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 120 (1984)

ニッケル基超合金の電解加工における熱処理の影響

牧野英司　佐藤敏一

（昭和58年11月30日受理）

Effects of Heat Treatment on Electrochemical Machining Behavior of Nickel-Base Superalloys

Eiji MAKINO and Toshikazu SATO

(Received November 30, 1983)

Abstract

High rate anodic dissolution behavior of four nickel-base superalloys in both solution and age treated conditions has been studied in 3 mol/dm^3 $NaNO_3$ and 2 mol/dm^3 NaCl solutions at 30°C. The quantitative separation and characterization of precipitates from alloys were performed using electrolytic extraction and X-ray diffraction techniques. Dissolution current efficiency was determined from mass-loss measurements in a flow channel cell under current densities ranging from 1 to 100 A/cm^2. The results show that solid solutions, such as solutioned alloys and matrices of aged alloys, are dissolved uniformly depending on their chemical compositions. During dissolution of aged alloys, gamma prime, which is the majority of precipitates, is dissolved in NaCl, but can not be dissolved in $NaNO_3$ and fall out when the surrounding matrix is dissolved. High niobium content precipitates in both solutioned and aged Inconel 718 can not be dissolved in NaCl as well as in $NaNO_3$. By increasing the current density, the surface defects after dissolution, such as intergranular attack, selective etching and pitting, are eliminated, especially when machined in the solution treated state.

1. 緒　　論

一般に，電解加工の適用にあたっては，電極設計や加工条件の選定のために，加工対象合金の電気化学的溶解挙動に関する基礎的な知見が必要である。ところで，Ni基超合金は，主成分のNiをはじめとして，Cr, Co, Mo, Feなどの十数種類に及ぶ主要構成成分から成り，さらに本合金の主流である析出硬化型合金ではAl, Tiを含有して強化相であるγ'相－Ni_3(Al, Ti)を析出している。このように組成，組織的に複雑な構造を有し，かつ数百種類にも及ぶNi基超合金のそれぞれについて溶解挙動を把握することは理想ではあるが現実的ではない。このような観点から，著者らは，これまでにNi－Cr二元合金や，これにCo, Mo, Feなどを添加した三元合金を溶製し，その溶解挙動から主にマトリクスγ相の溶解における主要構成成分の影響を系統的に検討してきた[1)~3)]。

Ni基超合金の溶解では，さらに溶体化，時効の二通りの熱処理に伴う組織変化の影響にも注目

精密工学科　精密加工学第二講座

する必要がある。それは，同一合金であっても，熱処理によってあたかも別の合金のような挙動を示す可能性があるからである。すなわち，溶体化処理によって析出物形成成分はマトリクス中に固溶して，合金全体は過飽和固溶体を形成する。この場合，合金は一般にその化学組成に応じて一様溶解する。一方，時効処理によってγ'相を主体とする多量の析出物が析出するので，この場合にはマトリクスγ相の他に析出物の溶解挙動も検討しなければならない。本報告は，若干の実用Ni基超合金に対して溶体化，時効の熱処理が溶解挙動に及ぼす影響について検討するとともに，これまでに検討してきたマトリクス構成成分の影響に関する知見が広く一般の実用合金の溶解挙動の予測，解釈に有効であるか否かの検討もあわせて行なうものである。

現在の電解加工技術で有用な$NaNO_3$，NaCl水溶液を電解液とし，4種類のNi基超合金を試料として，最初にγ'相などの析出物の同定と定量を行なった。次いで，電解加工の加工速度，加工精度を評価する上に有用な情報となる溶解の電流効率を測定し，その結果を前報までの合金成分の影響の検討結果および析出物の定量結果に基いて考察した。さらに，析出硬化型合金について，加工物の機械的強度を左右する溶解面の性状を検討した。

2. 実験装置および方法

試料は，3種類の析出硬化型合金Inconel X−750，Nimonic80A，Inconel 718と，マトリクス強化型合金Hastelloy Xである。表1に，これらの試料の化学組成とこれから計算される電気化学当量Z^a，Z^tを示す。ϕ 5 mmの丸棒試料について表2の熱処理を施し，溶体化処理した試料（溶体化材）と，溶体後さらに時効処理した試料（時効材）を得た。

Table 1 Composition and electrochemical equivalent of alloys studied.

Alloy designation	Composition (mass%)									Electrochemical equivalent (mg/C) *	
	Ni	Cr	Fe	Mo	Co	Al	Ti	Nb (+Ta)	other	Z^a	Z^t
Inconel X−750	Bal.	15.36	7.36	−	0.37	0.52	2.65	0.92	C0.05 Si0.14 Mn0.10 Cu0.01	0.261	0.208
Nimonic 80A	Bal.	19.73	1.79	−	0.13	1.41	2.32	−	C0.05 Si0.06 Mn0.04 Cu0.01	0.253	0.197
Inconel 718	52.8	18.3	Bal.	3.02	0.094	0.50	1.00	5.38	C0.058 Si0.16 Mn0.048 S0.011 Cu0.050	0.250	0.187
Hastelloy X	Bal.	21.65	17.54	8.80	1.39	−	−	−	C0.08 Si0.11 Mn0.10 W0.52	0.246	0.180

* Z^a：Ni^{2+} Cr^{3+} Fe^{2+} Mo^{6+} Co^{2+} Al^{3+} Ti^{4+} Nb^{5+} W^{6+}
Z^t：Ni^{2+} Cr^{6+} Fe^{3+} Mo^{6+} Co^{2+} Al^{3+} Ti^{4+} Nb^{5+} W^{6+}

Table 2 Conditions for heat treatment.

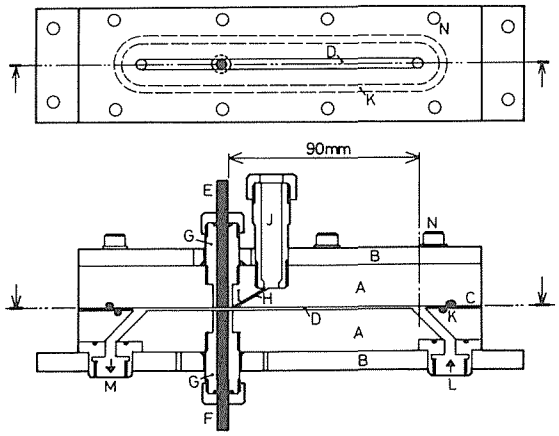
Alloy	Solution	Age
Inconel X−750	1065℃ × 30min WQ	750℃ × 20h WQ
Nimonic 80A	1080℃ × 1h WQ	750℃ × 20h WQ
Inconel 718	1) 970℃ × 30min AC 2) 930℃ × 1h WQ	718℃ × 8h ↓ 55.6℃/h FC 621℃ × 8h AC
Hastelloy X	1177℃ × 1.5h WQ	750℃ × 20h WQ

Table 3　Conditions for electrolytic extraction of precipitates.

	Method A	Method B
Electrolyte	1 % ammonium sulfate +1 % citric acid solution Ambient temperature 200ml, stirred	3mol/dm³ $NaNO_3$ or 2mol/dm³ NaCl solution 27－32℃ 200ml, stirred
Current density	30mA/cm²	2 A/cm²
Cathode	Platinum	Copper
Inter-electrode gap	Approximately 30mm	
Coulombs passed	2000C	

γ'相を主体とする析出物の採取，定量は，電解抽出法によって行なった。表3に，抽出条件を示す。ここで，A法はKriegeらによって提案されたγ'相含有率を決定するための標準的な方法である[4]。さらに同時に抽出される炭化物の補正も行なうのが本来の方法であるが，ここでは，これも含めて析出物の含有率とした。B法は，$NaNO_3$あるいはNaCl中の電解加工の溶解における析出物の抽出率，すなわち析出物の溶解の程度を測定しようとするものであり，電解加工に近い電流密度2 A/cm²で抽出を行なった。ϕ 5 mmの丸棒試料を2000 Cまで電解溶出させ，電解残渣を析出物として採取，定量した。試量面に付着している残渣，および電解液中から遠心分離，水洗，エタノール洗して回収した残渣を100℃で2～3h間乾燥後，採取し秤量した。なお，B法では電解後の液性を硫酸酸性にしてマトリクスの溶解生成物（金属の水酸化物）を溶解した後，残渣のみを遠心分離した。電解抽出に伴う試料の全質量減少Wと全残渣量Pから，析出物の含有率（A法）あるいは抽出率（B法）pを$p = P/W \times 100$（%）として求めた。

溶解の電流効率の測定は，図1の流動電解セルを用いて行なった。アクリル製のセル本体内には0.5mm×5mmの矩形流路を設けてあり，ここを電解液が通過する。流路の途中，入口長さ90mmの位置に（流路の水力平均直径の約100倍に相当する），いずれもϕ 5 mmの丸棒状の試料と黄銅製対極を0.5mmの間隙で対向させて取付けた。試料，対極は，いずれも端面のみが電解液



A ; acrylic blocks,
B ; stainless steel back-up plates,
C ; Teflon spacer,
D ; electrolyte flow channel,
E ; anode (specimen),
F ; cathode,
G ; resinous electrode holders,
H ; Luggin capillary,
I ; asbestos,
J ; reference electrode compartment,
K ; O-ring seals,
L ; electrolyte inlet,
M ; electrolyte outlet,
N ; bolts.

Fig. 1　Schematic of flow channel cell.

に接するが，これを湿式エメリー紙で1000番まで研摩して実験に供した。試料の上流側に設けた毛細管を通して，試料と飽和カロメル参照電極を液絡した。電解液は，3 mol/dm^3 $NaNO_3$ および2 mol/dm^3 NaCl 水溶液（30± 1℃）である。これを，フレキシブルロータポンプによって，ロータメータを経由して流速6.7m/sで電解セルに供給した。電流密度1～100A/cm^2 の範囲で電気量500C/cm^{2}まで電解を行ない，溶解量を天秤で測定して電気化学当量の実験値 Z_{ex} を決定した。電流効率は，表1の電気化学当量の理論値に対する実験値 Z_{ex} の割合として，溶解が擬活性態（Ni 基超合金の NaCl 中の溶解形態はピッティング，電解研摩溶解である）（Z^a）で生じる場合，過不働態（Z^t）で生じる場合にわけて η^a, η^t として与えられる。なお，表1の Z^a, Z^t は電気量の重ね合せ法によって計算したものであるが，合金各成分の溶解の原子価の組合わせは，これまでに得られている構成成分の影響に関する知見に基いて仮定した。また，0.2％未満の微量成分は計算に含めていない。

3. 実験結果および考察

3.1 析出物の同定と定量

図2(a)(b)は，それぞれ Inconel X-750 および Nimonic80A の時効材から $NaNO_3$ 中で電解抽出し

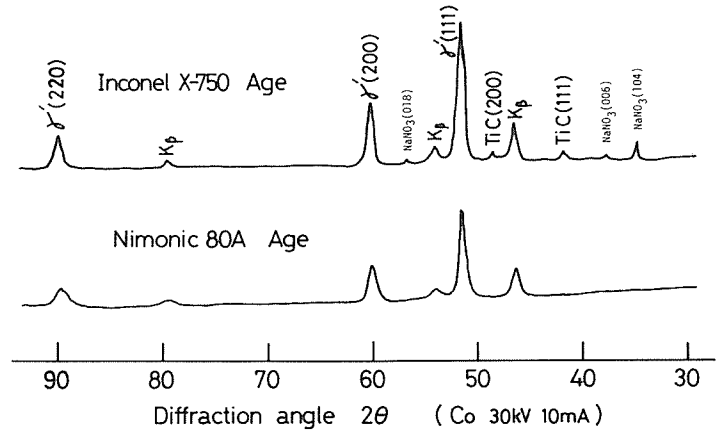


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of precipitates extracted from aged Inconel X-750 and aged Nimonic 80A in $NaNO_3$.

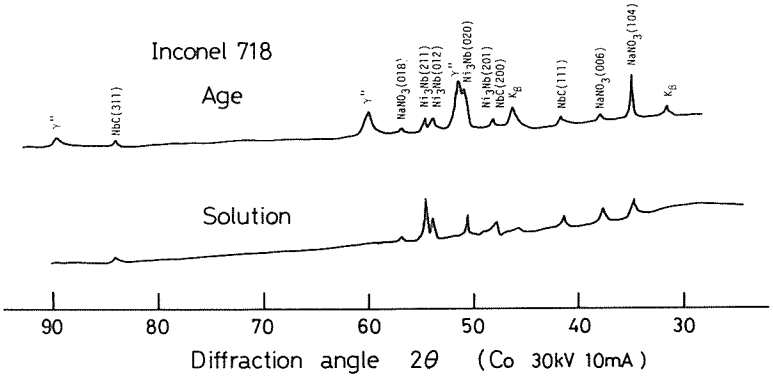


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of precipitates extracted from solutioned and from aged Inconel 718 in $NaNO_3$.

た残渣のX線回折図形である。この結果は，これらの合金の時効材の残渣は大部分が析出したγ'相（格子定数0.361nm，規則化した面心立方晶）であることを示している。また，Inconel X−750の残渣中には若干のTiCも認められる。なお，回析図形中の$NaNO_3$は電解液から混入したものと考えられる。

図3(a)(b)は，それぞれInconel 718の溶体化材および時効材から$NaNO_3$中で電解抽出した残渣のX線回折図形である。いずれの場合にもδ相−Ni_3Nb（斜方晶），NbC（面心立方晶）が認められる。前者は溶体化処理中に析出したものであり[5]，後者は高温でも安定なために溶体化材中にも残存したものである。溶体化材の残渣の場合，低回折角側のバックグランドは高く無定形物質の存在を暗示している。この物質の同定は行なっていないが，これはB法で抽出したときに特有のものであり，このとき残渣中にはスラッジ状の物質が多く存在したことから，酸性環境中でも分解しない溶解生成物の沈殿と予想される。一方，時効材の残渣にはInconel X−750などのγ'相とほぼ同じ角度に回折像がみられる。これは，武田ら[6]が整理しているようにNb richのγ'相−Ni_3（Nb，Al，Ti）ともみられるが，しかし，その後の研究では主要強化相は，規則化した体心正方晶構造を持つ遷移状態のγ''相−Ni_3Nbであることが明らかにされている[7)~8)]。同定に曖昧さが残るが，本研究においてもγ''相として議論を進める。

表4は，電解抽出法による析出物の定量結果（2，3回の定量の平均値）である。Inconel X−750

Table 4　Recoveries of precipitates.　（mass %）

Alloy	Heat treatment	Method A	Metho B	
			$NaNO_3$	NaCl
Inconel X−750	Solution Age	0.36 11.5	− 11.4	1.2 0.7
Nimonic 80A	Solution Age	3.6 12.0	5.7 11.3	1.1 0.9
Inconel 718	Solution Age	15.7 18.7	12.7 18.2	12.2 18.3
Hastelloy X	Solution Age	1.11 1.12	− −	− −

についてA法で測定した析出物含有率は，溶体化材ではほぼ0%であるが，時効材ではγ'相の析出によって11.5%である。一方，B法によって$NaNO_3$中で定量した時効材の析出物抽出率は11.4%であり，A法による含有率にほぼ一致している。しかし，NaCl中の抽出率は0.7%であって，析出物は実質的に抽出されない。Nimonic80Aの場合，溶体化材においてA法および$NaNO_3$中のB法で数%の含有率，抽出率がみられた。これは，γ'相などの析出物によるものではなく，後述するように結晶粒の脱落が生じ，これを抽出したことによるものである。従って，溶体化材の場合をほぼ0%と読みなおすと，抽出結果はInconel X−750の場合と同様である。これらの結果は，Inconel X−750，Nimonic80Aについて，時効処理によって形成される析出物の量的に最も主要なものはγ'相であり，これは$NaNO_3$中では電解溶出せずにマトリクスγ相の溶解に伴って脱落し，NaCl中では電解溶出することを示している。なお，γ'相は基本的にNi_3（Al，Ti）の組成を持つが，Kriegeらの分析によれば[4]主要組成はNi：70〜80%，Cr：2〜3%，それぞれ数%のAl，Tiであり，Co，Moを含有する合金ではこれらもγ'相に固溶する。マトリクスγ相の組成の影響に関して得られている知見は，これがγ'相についても適用できるものとするならば，上述のような高Ni，低Crの組成を持つ合金（γ'相）は，$NaNO_3$中では二次不働態化して非溶解性を示し，NaCl中

では凝活性態溶解することができることを示している。

Inconel 718の場合，B法で定量した溶体化材の抽出率は，$NaNO_3$，NaClいずれの電解液中でも12～13%である。これは，Ni_3Nb，NbCおよびスラッジ状の無定形物質を定量しているためであるが，後者が溶解生成物であるならば抽出率に正の誤差を与えていることになる。A法で測定した含有率は約16%であるが，この場合には一部，マトリクスの脱落が生じており（図示しないがX線回折図形に明らかにマトリクスγ相の回折像が認められる），結果に正の誤差を与えている。一方，時効材では，さらにγ''相が析出しているために，いずれの抽出条件においても含有率あるいは抽出率は18～19%に増加している。Inconel 718の場合，溶体化材中にも比較的多量の析出物が存在すること，また溶体化材，時効材中の析出物がNaCl中でも電解溶出しないことが特徴である。後者については，析出物が不働態化性の強いNbを多量に含有していることに起因しているものと予想されるが，この点に関してはさらに詳細な検討が必要である。

以上の析出硬化型合金に対して，マトリクス強化型のHastelloy Xの場合は，熱処理条件によらずA法で測定した析出物含有率は約1%である。この合金における析出物は炭化物であるが，電解加工の溶解に対して量的に実質的に問題とならない。

3.2 溶解の電流効率

図4は，Inconel X−750の$NaNO_3$中の電流効率である。表1から，本合金の基本的な組成は73Ni−15Cr−7Feである。ところで，既に溶解挙動に関する合金組成の影響として，15% Cr程度の合金は$NaNO_3$中では低電位，低電流密度において不働態化し，数十A/cm^{2}以上で二次過不働態化して電解加工の実質的な溶解を示すことを述べた。さらに，合金中のFe成分は不働態を安定化させることを述べた。この知見によく対応して，合金組成に応じて一様溶解する溶体化材の場合は，低電流密度では二次不働態にあって過不働態溶解の電流効率η^tは高々10%であり，10A/cm^{2}以上で二次過不働態化に伴って増加して30～40A/cm^{2}以上ではほぼ100%の効率である。一方，時効材の電流効率は，上述の合金組成の影響に関する知見とは異なっており，η^tのスケール上では電流密度によらずほぼ100%である。また，20～30A/cm^{2}以上では100%を越える傾向もみられ，溶体化材よりも数%上回っている。これは，前節で述べたように，時効材における析出物が$NaNO_3$中では電解溶出せずに脱落することに起因するものと考えられる。なお，このように析出物が脱落する場合，表1のZ^tを用いて計算した電流効率は見かけ上の値であって，厳密な意味での電流効率はマトリクスγ相だけの溶解に対して計算されなければならない[9]。

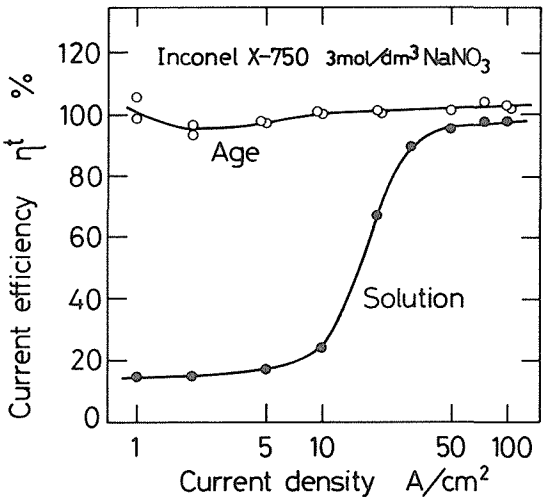


Fig. 4 Current efficiency for dissolution of Inconel X−750 in $NaNO_3$.

ところで，溶体化材と時効材の低電流密度における電流効率の大きな差は析出物の脱落だけでは説明できない。図5は，Inconel X−750の溶体化材，時効材の$NaNO_3$中の分極曲線である。これは，図1の流動電解セルの対極を白金として，自然電極電位から電位をステップ状に高めていく電位規制法（20mV間隔，各電位に1 min間保持）により測定したものである。いずれも，低

電位における不働態に続いて1.0V（vs SCE，以下同様）付近から過不働態化している。溶体化材では1.3V，1.8V付近で電流が停滞し，二次不働態化に伴う典型的な挙動を示している[1]。より高電位では酸素ガスが発生していると考えられる。一方，時効材では，二次不働態化することなく過不働態溶解が高電位，高電流密度まで継続して生じている。時効材の挙動は，Ni−Cr二元合金でいえば約20％Cr以上の合金が示した挙動であって[1]，Inconel X−750においてもマトリクス中のCrの濃縮が予想される。Inconel X−750のCr組成は約15％であるが，実際に電解抽出後の$NaNO_3$中のCr量をジフェニルカルバジド比色定量して得た時効材のマトリクスのCr組成は17.0％であった。時効によって析出するγ'相は基本的にNi_3（Al，Ti）の組成を持つので，マトリクス中のCrの濃縮，Niの減少は本質的なものである。従って，低電流密度における溶体化材，時効材の電流効率の差は，時効に伴って二次不働態化せずに過不働態溶解を続けるようなマトリクスの組成の変化，すなわち，二次不働態化の原因となるNiの減少，過不働態溶解を促進するCrの濃縮が生じることによって説明される。

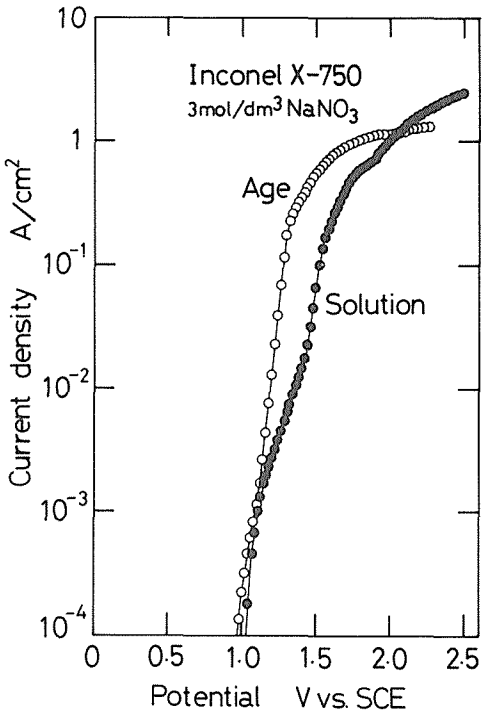


Fig. 5　Anodic polarization curves for Inconel X−750 in $NaNO_3$.

図6は，Nimonic80Aの$NaNO_3$中の電流効率である。本合金の基本組成は75Ni−20Crであり，Ni−Cr二元合金を用いて得られた知見によれば，$NaNO_3$中では不働態に続いて0.8V以上の高電位，高電流密度では100％の電流効率で過不働態溶解するものと予想される。しかし，図の溶体化材の結果は，数A/cm²以下の過不働態溶解に続いて二次不働態化を示し，電流効率は低下している。さらに，30A/cm²以上では二次過不働態化してほぼ100％の電流効率で溶解することを示している。数A/cm²以下における比較的高い電流効率は，結晶粒内が二次不働態化して溶解しないのに対して粒界が過不働態を維持しつづけること（粒界腐食），また，これに伴って結晶粒の脱落が生じることに起因している（図11）。これらの挙動は，Ni−Cr二元合金では16％Cr，18％Cr合金に典型的にみられたものである。このようにNimonic80Aの溶

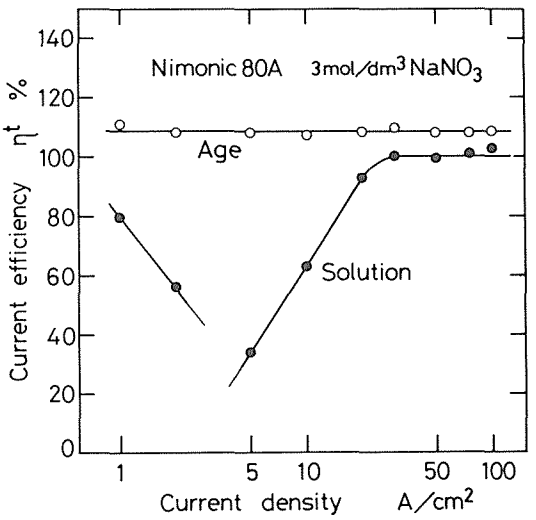


Fig. 6　Current efficiency for dissolution of Nimonic 80A in $NaNO_3$.

体化材の溶解挙動はNi−Cr二元合金によるCr組成の影響に関する知見から予測したものとは異なっており，むしろ数%，より低Crの合金に特徴的な挙動である。このことは，過渡的な組成を持った実用合金では（例えば，Nimonic80Aの20% Crは二次不働態を示さないための下限である）微量元素の影響が無視できない場合もあることを示しており，Nimonic80Aでは合金の不働態化性を強めるTiを2.3%含有していることが影響しているものと推測される。一方，時効材では，前節で述べたようにγ'相を主体とする析出物を11〜12%含有しており，これがマトリクスの溶解に伴って脱落するために電流効率は見かけ上，約110%に達している。この場合も，溶体化材にみられた二次不働態が消失しているが，その理由はInconel X−750の場合と同様である。

図7は，Nimonic80AのNaCl中の電流効率である。既にNi−Cr二元合金の溶解挙動から，20% Cr程度の合金のNaCl中の溶解ではピッティング，電解研摩溶解などの擬活性態溶解と過不働態溶解が共存するかたちで合金全体の溶解が進行することを述べた[1]。この知見によく対応して，実際にNimonic80Aの電流効率は，溶体化材，時効材いずれの場合もη^aのスケールでは100%以下，η^tのスケールでは100%以上の値を示している。ところでNaCl中では，溶体化材は合金全体が表1の組成を持つ均一固溶体として溶解するのに対して，時効材ではマトリクスγ相と同様にγ'相も再編された組成に応じて溶解するという点で溶解形式が異なる。図7において，熱処理の影響として時効材の電流効率が溶体化材を若干上回る傾向がみられるが，これは，γ'相が低Cr組成であるので擬活性態溶解し，全体の溶解における擬活性態の割合が増すためと考えられる。しかし，擬活性態，過不働態溶解の共存割合は電流密度や電解液流速にも依存するので，これらのパラメータも複雑に影響しているものと考えられる。なお，擬活性態，過不働態の溶解が共存する場合，η^a, η^tは正しい電流効率を与えず，共存を考慮して修正された電気化学当量を用いて計算されなければならない[10]。さらに，時効材の場合はγ'相も溶解するので，この場合の電流効率はγ相，γ'相に関する再編された組成に基く電気化学当量を用いて計算されるべきである[9]。なお，図示しないが，Inconel X−750のNaCl中の電流効率もNimonic80Aの場合と同様の傾向であった。

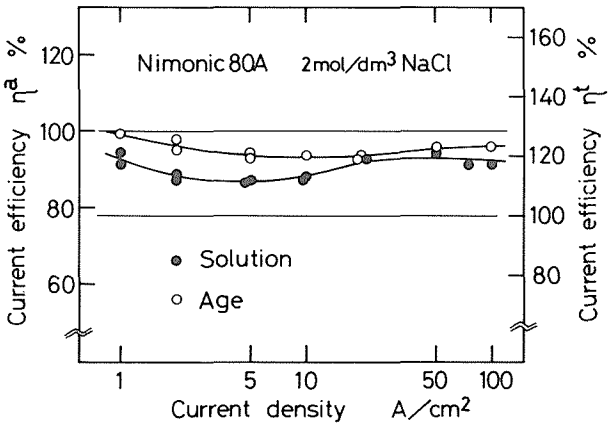


Fig. 7 Current efficiency for dissolution of Nimonic 80A in NaCl.

図8は，Inconel 718の電流効率である。表1に示したように本合金の基本組成は53Ni−18Cr−18Fe−3Moであるけれども，溶体化材，時効材いずれの場合もNi_3Nbなどを析出しているのでマトリクス中では組成の再編が生じている。従って，基本組成に基く溶解挙動の予測は無意味である。マトリクス組成の再編はNiの減少，Cr，Moの増加として生じるので，Ni−Cr−Mo三元合金を用いて得られたところの$NaNO_3$，NaClいずれの電解液中においても合金が100%の電流効率で過不働態溶解する条件，Cr + Mo > 20%は十分に満足することになるが，同時に，$NaNO_3$中では不働態を強めるFe成分の増加も生じるので低電流密度における電流効率の減少の可能性もある。実際には，図8から明らかなようにInconel 718の電流効率η^tは，熱処理，電解液のいずれの組合わせにおいても電流密度によらずほぼ一定であり，このことはCr + Mo組成の効果が優位にあるこ

とを示しているようにみえる。時効材において，δ 相，γ'' 相－Ni_3Nb やNbCなどの析出物は$NaNO_3$中と同様にNaCl中でも脱落するので，電流効率は見かけ上いずれの電解液中でも約110％である。同様に，溶体化材中にも δ 相－Ni_3Nb，NbC が存在し脱落するので，電流効率は見かけ上約103％である。

図9は，HastelloyXの$NaNO_3$，NaCl中の電流効率である。表1から本合金の基本組成は50Ni－22Cr－18Fe－8.8Moであり，18％Feの存在の影響に考察の余地を残すとしても，Cr＋Mo＝30.8％と十分高いので$NaNO_3$，NaClいずれの電解液中でも100％の効率で過不働態溶解するものと推測される。図9の電流効率 η^t は，この予測を裏付けるものである。また，前節で述べたようにHastelloy X はAl，Ti を含まないために γ' 相を析出せず，従って析出硬化型合金においては時効をもたらした熱処理は本合金にとっては意味はなく，電流効率に対しても影響を及ぼさない。なお，10A/cm^{2}程度以上の高電流密度における溶解では，電流効率 η^t が100％を越える傾向を示している。このことは，既にNi－Cr－Mo三元合金の溶解挙動から検討したように[11]，溶解生成物の性質によって説明される。すなわち，高Mo組成のNi－Cr－Mo系合金では溶出した金属が濃厚塩化物を形成し[12]，かつこれは，加水分解に伴うH^+イオンの生成あるいは濃厚溶液におけるH^+イオン活量係数の異常[13]によって異常な低 pH を示す。このようなアノーライトが金属表面に接すると，金属はピッティング型あるいは活性化型の脱不働態化を示すことになり[14]，η^t のスケールで計算した電流効率は100％を越える。

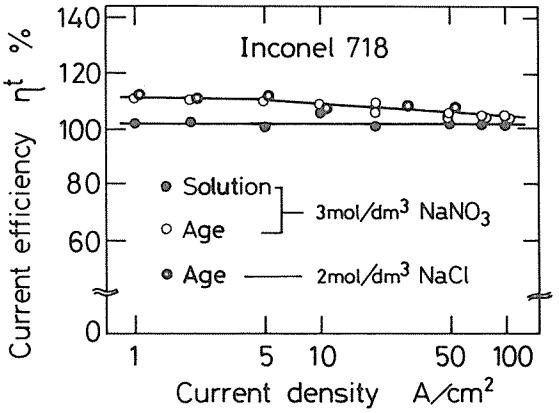


Fig. 8　Current efficiency for dissolution of Inconel 718 in $NaNO_3$ and in NaCl.

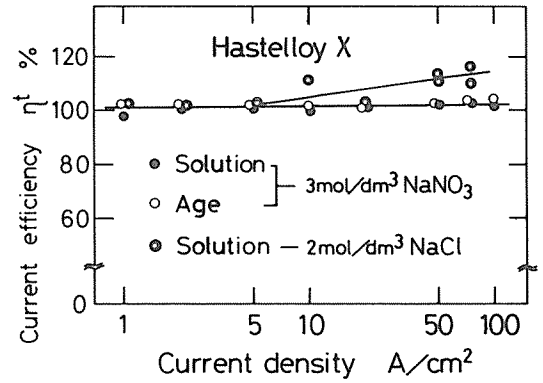


Fig. 9　Current efficiency for dissolution of Hastelloy X in $NaNO_3$ and in NaCl.

3.3 析出硬化型合金の溶解面の性状

本節では，電解加工面の性状におよぼす熱処理の影響について検討する。試料としては，析出硬化型合金のNimonic80Aをとりあげ，主に図6，図7において電流効率を測定した際の溶解面について，また一部は溶解面の観察を有利にするために電気量を適宜減じて溶解を行なった面について，表面あらさ測定，金属顕微鏡観察を行なった。図10は，電流効率を測定した際の溶解面（500C/cm^{2}まで溶解）について電解液流の方向に平行に測定した表面あらさRmaxである。また，図11は$NaNO_3$，NaCl中の代表的な溶解面の金属顕微鏡写真を電流密度に対して整理したものである。各々の溶解の電気量は，図中に示した通りである。

図10において，電解液と熱処理のいずれの組合わせにおいても表面あらさは，低電流密度では数十μm程度のレベルである。これは，$NaNO_3$中では図11の1A/cm^{2}の溶解面にみられるように，

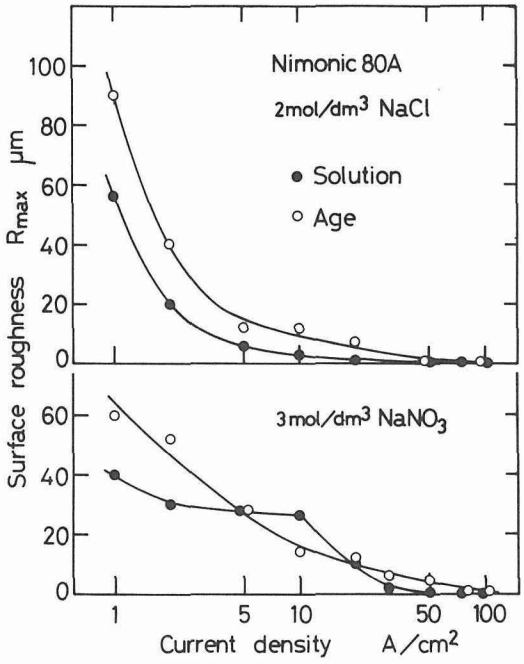


Fig.10 Surface roughness of Nimonic 80A after dissolution in $NaNO_3$ and in NaCl.

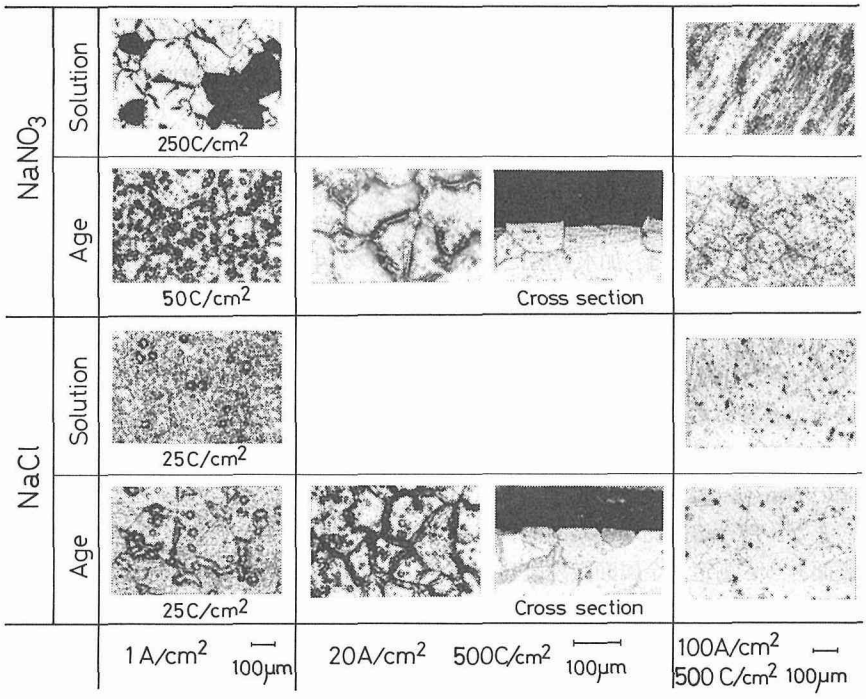


Fig.11 Photomicrographs of Nimonic 80A surfaces including some cross sections after dissolution in $NaNO_3$ and in NaCl at different current densities.

溶体化材の場合は著しい粒界腐食と結晶粒の脱落に，また時効材の場合はピットの連続として溶解面が形成されることに起因している。溶体化材の粒界腐食の原因としては，粒界が電気化学的に活性で溶解しやすいこと，熱間鍛造，均質化処理を施した後も粒界にCrの凝固偏析が残存しているとこの部分は過不働態溶解しやすいこと[1]などが考えられる。一方，NaCl中では図11の1 A/cm^{2}の溶解面に示すように，いずれの熱処理においてもピッティングを伴って溶解が進行し，低電流密度ほど大きくて深いピットが形成されることに起因している。

電流密度とともに表面あらさは改善されるが，その過程において，時効材の場合には別の表面性状の欠陥が観察された。すなわち，図11の20A/cm^{2}の溶解面にみられるように，いずれの電解液中でも溶解面には粒界のネットワークが観察された。エッチング（エッチング液組成：酸化クロム25g，塩酸（d＝1.19）150ml，蒸留水50ml）を施した横断面から，NaClの場合には過度の粒界腐食が生じて溝構造を呈していることが，$NaNO_3$の場合には結晶粒の選択溶解が生じ，これに伴って粒界が突起していることがわかる。これらの溶解面の形成機構は，時効処理に際して粒界に析出する炭化物$Cr_{23}C_6$の影響として説明される。すなわち，粒界における$Cr_{23}C_6$の析出によって，粒界近傍にはCr欠乏領域ができる。NaCl中の溶解では，このような低Cr組成領域は，より高Cr組成の結晶粒内よりも高い速度で溶解することができる。これによって粒界近傍は選択的に高速溶解し，溶解面に溝構造を残しているものと考えられる。一方，$NaNO_3$中では溶解は過不働態で生じるが，この条件下ではNaCl中の場合とは反対に低Cr組成領域ほど溶解速度が小さくなることから選択溶解の機構が説明される。すなわち，溶解面は，粒界を溶解面に表出している結晶粒と，結晶粒の内部を表出している結晶粒のランダムな配列によって構成されている。$NaNO_3$中の溶解に際しては，粒界が表出している結晶粒は粒界の$Cr_{23}C_6$や粒界近傍の低Cr組成領域によって保護されて低溶解速度領域を形成し，粒内が表出している結晶粒が選択的に溶解を受ける。

高電流密度溶解においては，本質的に金属の結晶学的な不規則は重要性を持たなくなるので[15]，図10において，いずれの条件においても数十A/cm^{2}以上では表面あらさは数μm以下になっている。時効材の選択溶解，粒界腐食も電流密度とともに消失していくが，溶体化材の方がより欠陥が少い。なお，NaCl中では，溶解面に形成される溶出金属の塩皮膜（salt layer）の効果によって電解研摩溶解し[16]，溶解面は鏡面へと近づく。また，図10において，$NaNO_3$中の溶体化材の表面あらさが10A/cm^{2}付近に屈折点を示して非連続的に改善されているが，これは低電流密度における粒界腐食，結晶粒の脱落から電流密度とともに全面が一様に溶解するようになることに対応している。

電解加工面に形成される欠陥は，材料の疲労寿命，クリープ破断強度などの機械的強度を低下させる直接的な原因になる。従って，Ni基超合金が耐熱材料として過酷な環境で使用されることを考えるとき，電解加工を溶体化あるいは時効のいずれの熱処理状態で実施するかという工程上の選択は，加工速度，加工精度のみならず加工面の性状の点からも考慮されなければならない。

4. 結　　論

Ni基超合金の電解加工に関して，析出硬化型合金Inconel X−750，Nimonic 80A，Inconel 718とマトリクス強化型合金Hastelloy Xの熱処理に伴う溶解挙動の変化を検討し，次の結論を得た。

(1) 溶体化処理したγ'相析出硬化型合金およびマトリクス強化型合金は，化学組成に応じて一様溶解する。このように合金全体が均一固溶体を形成している場合の溶解挙動の予測，解釈

に関しては，既に得られている合金組成の影響に関する知見が有効であることを確認した。また，時効処理した析出硬化型合金のマトリクスγ相についても，組成再編後の，溶体化材とは別の組成を持った固溶体として同様の考え方が適用できる。

(2) 析出硬化型合金において，時効処理によって析出するγ'相－Ni_3(Al, Ti) は NaCl 中では電解溶出するが，$NaNO_3$中では電解溶出せずマトリクスγ相の溶解に伴って脱落する。このようなγ'相の溶解挙動についても，合金組成の影響に関する知見から若干の考察を行なった。

(3) Nb を多量に含有し Ni－Fe 基超合金として分類されている Inconel 718 の溶解挙動は，一般のγ'相析出硬化型の Ni 基超合金のそれとは異なる。すなわち，Inconel 718 は，溶体化状態ではδ相－Ni_3Nb，NbC を，時効状態ではさらにγ''相－Ni_3Nb を析出しており，これらは $NaNO_3$，NaCl いずれの電解液中でも電解溶出せずに脱落する。

(4) 電解加工面には，粒界腐食，選択溶解，ピッティングなどに伴う欠陥が生じるが，高電流密度の溶解ではこれらの欠陥は減少し，特に溶体化処理状態で加工を行なうと欠陥のより少い溶解面が得られる。

参 考 文 献

1) 牧野英司，佐藤敏一：精密機械，**46** (1980), 12, P. 1518, 同 **47** (1981), 3, P. 320.
2) 牧野英司，本射直明，佐藤敏一：精密機械，**48** (1982), 2, P. 212.
3) 牧野英司，林　順，佐藤敏一：昭和54年度精機学会春季大会学術講演会論文集，(1979), P. 127.
4) O. H. Kriege and J. M. Baris: Trans. ASM, **62** (1969), P. 195.
5) D. R. Muzyka: The Superalloys, (ed by C. T. Sims and W. C. Hagel), (1972), P. 129, Wiley.
6) 武田修三，湯川夏夫：日本金属学会報，**6** (1967), 11, P. 783.
7) P. S. Kotval: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968) P. 1764.
8) D. R. Muzyka: The Superalloys, (ed by C. T. Sims and W. C. Hagel), (1972), P. 113, Wiley.
9) 牧野英司，佐藤敏一，丸山憲一：精密機械，**49** (1983) 2, P. 235.
10) E. Makino, N. Motoi and T. Sato: Prec. Engg., **5** (1983), 2, P. 65.
11) E. Makino and T. Sato: Bull. Japan Soc. of Prec. Engg., **16** (1982), 3, P. 143.
12) J. Suzuki, M. Yamabe and Y. Kitamura: Corrosion, **29** (1973), P. 18.
13) 高橋正雄：防食技術，**21** (1972), 5, P. 199.
14) 久松敬弘：鉄と鋼，**63** (1977), 5, P. 574.
15) C. N. Larsson: Electrochemical Machining, (ed by A. E. Debarr and D. A. Oliver) (1968) P. 101, Macdonald.
16) D. T. Chin and A. J. Wallace, Jr.: J. Electrochem. Soc., **120** (1973), 11, P. 1487.