

Ni 基超耐熱合金中の  $M_5B_3$  型ほう化物\*

小泉 裕\*\* · 山崎 道夫\*\*\* · 原田 広史\*\*

 $M_5B_3$ -Type Boride in Nickel-Base Superalloy

Yutaka KOIZUMI, Michio YAMAZAKI, and Hiroshi HARADA

No boride other than of  $M_3B_2$ -type has been reported to be present in nickel-base superalloys, and most of the M's in  $M_3B_2$  are considered, for PHACOMP, to be molybdenum or tungsten.

However, tungsten-rich  $M_3B_2$  is not probable to form in some recent nickel-base alloys containing tungsten instead of molybdenum, since the W-B system does not have a boride of this type.

In this experiment, high-boron cobalt-free Mar-M200 type alloys, containing tungsten but free from molybdenum, were examined to determine the type of boride. X-ray and chemical analyses of the residue indicated that the boride in the alloys was  $M_5B_3$  which was considered to be formed by substituting a portion of chromium atoms in  $Cr_5B_3$  by tungsten atoms, i. e.  $(Cr, W)_5B_3$ .  $W_5B_3$ , however, is not present in the W-B system.

## 1. 緒 言

耐熱合金の高温特性に対して B が大きな影響を与えることは広く知られており、特に Ni 基鋳造合金に対して通常の添加量 (0.005~0.02 重量%) より多量 (約 0.2 重量%) を添加すると効果的である<sup>1)2)</sup>。Ni 基合金の PHACOMP<sup>3)</sup> や合金設計<sup>4)</sup> では、B は  $M_3B_2$  型のほう化物として存在するとされており、実際に B を増量して添加した実験合金では  $M_3B_2$  が同定されている<sup>5)6)</sup>。

DECKER<sup>3)</sup> は  $M_3B_2$  中の M の半分は Mo で他は Ti, Cr および Ni としており、合金が Mo の代わりに W を含む場合については触れていない。渡辺ら<sup>4)</sup> は、W が Mo を置換して、 $M_3B_2$  の M の半分を占め得るとしている。しかし、W-B 二元系には  $M_3B_2$  型のほう化物は存在しないので、Mo を含まず W を含む Ni 基合金中には、W を多量に含む  $M_3B_2$  型ほう化物は生じないことが考えられる。そこで、Mo を含まず W を含む Ni 基合金について、合金設計の基礎資料とすることも考えて、ほう化物の同定を行なったところ、従来 Ni 基合金中に存在することが知られていないほう化物が検出されたのでここに報告することとした。

## 2. 実験方法

Table 1 に示す組成の合金を高周波真空溶解炉で溶解

し、予熱したロストワックス鋳型に真空鋳造した。合金 No. 6 は、Mo を含まず W を含む商用合金である Mar-M200 から Co を除き B を増量した組成であり、合金 No. 16 は合金 No. 6 から C を除いた組成を有する。ただし、合金 No. 16 は Hf を含有している。これら合金の鋳造状態と、合金 No. 16 の  $1000^\circ\text{C} \times 200\text{h}$  加熱後の試料について電解分離により残査を採取した。電解分離は、メタノールに 10 容量%の塩酸を加えた液 100cc 当り、タングステン酸の沈殿を防止するため 5g の酒石酸を添加した溶液<sup>7)</sup>を用いて、 $40\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で行なった。残査を  $CrK_\alpha$  および  $CuK_\alpha$  を用いてディフラクトメーターで X 線回折した。

炭化物を含まぬ合金 No. 16 の鋳造状態の試料の電解分離残査を化学分析した。

## 3. 実験結果

電解残査の X 線回折の結果は、ASTM Card 21-250 の  $W_{3.2}Cr_{1.8}B_3$  (正方晶) と一致した。合金中の元素から考え得る全ての系のほう化物を調査したが該当するのは  $W_{3.2}Cr_{1.8}B_3 (M_5B_3)$  以外には見出されなかつた。

ASTM Card 21-250 には、 $W_{3.2}Cr_{1.8}B_3$  は  $Cr_5B_3$  と同型と記されており、W-B 系には  $M_5B_3$  は存在しないから、 $W_{3.2}Cr_{1.8}B_3$  は  $Cr_5B_3$  の Cr の一部を W で置換して得られるほう化物と考えられる。Table 2 に本実験の

\* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 10 月 28 日受付 (Received Oct. 28, 1976)

\*\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

\*\*\* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

Table 1. Composition of alloys (wt%).

Alloy	C	Cr	Ni	W	Nb	Ti	Al	B	Zr	Hf
16	0.007	8.84	Bal	12.50	1.07	1.99	5.46	0.19	0.065	1.13
6	0.15	9.03	Bal	12.52	1.21	2.24	5.13	0.21	0.05	—

Table 2. Lattice constants of  $M_5B_3$ -type boride (tetragonal).

	$a$ (Å)	$c$ (Å)
$W_{3.2}Cr_{1.8}B_3$ , ASTM card 21-250	5.699	10.88
$Cr_5B_3$ , R. P. ELLIOT (Ref. 8)	5.44	10.07
$Cr_5B_3$ , W. B. PEARSON (Ref. 9)	5.46	10.64
Residue from alloy 16, as cast	5.661	10.732
Residue from alloy 16, 1000°C for 200h	5.681	10.716
Residue from alloy 6, as cast	5.664	10.697

ほう化物と、他の  $M_5B_3$  の格子定数を示した。なお、合金 No. 6 の残査からはほう化物の他に MC 炭化物の回折線も認められた。

炭化物を含まぬ合金 No. 16 の電解残査の化学分析の結果は、

$(Cr_{0.463}, W_{0.255}, Ni_{0.095}, Nb_{0.084}, Ti_{0.051}, Hf_{0.033}, Al_{0.012}, Zr_{0.005}, Fe_{0.006}, Co_{0.0002})_{5.11}B_3$

と表わすことができ、本ほう化物は Cr と W を主な金属元素として、ほぼ  $M_5B_3$  の形になる。これは W 量では、ASTM21-250 の  $W_{3.2}Cr_{1.8}B_3$  より少なく、W の原子半径が Cr より大きいことを考えると本実験のほう化物の格子定数が  $W_{3.2}Cr_{1.8}B_3$  のそれより小さいこと (Table 2) が理解できる。

#### 4. 考 察

本報のほう化物については、空間群など詳細な結晶構造の決定は行なっていない。しかし、ASTM Card 21-250 のほう化物、 $(W_{3.2}Cr_{1.8})B_3$  と本報のほう化物は、共にほぼ同じ格子定数を持つ正方晶であり、金属元素とほう素の原子数の比は 5 : 3 でしかもその組成も類似している。さらに、本合金の残査からは、 $M_5B_3$  として出るべき回折線がほとんど全て出ており、正方晶としての格子定数決定後に計算した各回折線の回折角は実測値と完全に一致し、かつ、炭化物を含まない No. 16 合金の場合、 $M_5B_3$  として説明できない回折線は観察されない。以上により、ASTM Card 21-250 のほう化物が本報のほう化と同じ結晶型を持つことは間違いないであろう。また、同カードによれば、同カードのほう化物は  $Cr_5B_3$  と

同型で、空間群も  $Cr_5B_3$ <sup>9)</sup> と同じ 14/mcm であると記されている。以上のことから、本報のほう化物と ASTM Card 21-250 のほう化物は同種のもので、共に  $Cr_5B_3$  の Cr の一部を W で置換したものと考えられる。

COLLINS<sup>7)</sup> は Mo を含まず W を含む Mar-M200 合金に  $M_3B_2$  が存在するとしている。 $M_3B_2$  は Mo-B 二元系<sup>10)11)</sup>のみでなく、Nb-B 二元系<sup>12)</sup>にも存在し、Mar-M200 合金は Nb を含有するから、 $M_3B_2$  型ほう化物を生成しても不思議ではない。しかし、Mar-M200 合金中の Nb は少量であることや、多量の炭化物中のほう化物を X線回折で正確に検出することはかなり困難であることを考えると、COLLINS<sup>7)</sup> の結果にはやや疑問が持たれる。もし、COLLINS に従って Mar-M200 合金に  $M_3B_2$  が存在するとすれば、Mar-M200 合金から Co を除いた本実験合金には  $M_5B_3$  が存在するのであるから、Co の存在がほう化物の種類に影響することになる。これらについては、さらに検討を要すると思われる。

#### 5. 結 論

Mo を含まず、W を含む Mar-M200 合金から Co を除いた Ni 基合金には、従来 Ni 基合金中に存在することが知られている唯一のほう化物である  $M_3B_2$  型のほう化物は生ぜず  $Cr_5B_3$  の Cr の一部を W で置換したと考えられる  $M_5B_3$  が生じる。

終りに、化学分析を担当した本研の化学分析室の方々に深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) R. YODA, T. WATANABE, and Y. SATO: Pro-

- ceedings of Japan-U.S. Seminar on the Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, Canoe Island Lodge Diamond Point, N. Y., September, (1972), p. 119
- 2) 山崎道夫, 小泉裕, 原田広史: 鉄と鋼, 61(1975) 12, S763
  - 3) R. F. DECKER: Steel-Strengthening Mechanisms, Symposium, Climax Molybdenum Co., Greenwich, Connecticut, May, (1969), p. 147
  - 4) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61(1975), p.2274
  - 5) W. J. BOESCH and H. B. CANADA: J. Metals, 20(1968), April, p. 46
  - 6) H. J. BEATTIE, Jr.: Acta Cryst., 11(1958), p. 607
  - 7) H. E. COLLINS: Trans. ASM, 62(1969), p. 82
  - 8) R. P. ELLIOTT: Constitution of BINARY Alloys, First Supplement, (1965), p. 116 [McGraw-Hill]
  - 9) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (1958), p. 898 [Pergamon Press]
  - 10) W. B. PEARSON: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, (1967), p. 1310 [Pergamon Press]
  - 11) F. A. SHUNK: Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, (1969), p. 90 [McGraw-Hill]
  - 12) *ibid.*, p. 84
-