

UDD 669.245'26'27'293'295'71'781'296 : 669.018.44 : 539.434 :
621.311.25 : 621.438 : 546.291

論 文

Co を含まぬ Ni 基超耐熱鋳造合金*

小泉 裕**・山崎 道夫***・原田 広史**

Cobalt-free Nickel-base Superalloys

Yutaka KOIZUMI, Michio YAMAZAKI, and Hiroshi HARADA

Synopsis :

Cobalt-free nickel-base cast superalloys have been developed. Cobalt is considered to be a beneficial element to strengthen the alloys but should be eliminated in alloys to be used for direct cycle helium turbine driven by helium gas from HTGR (high temp. gas reactor). The elimination of cobalt is required to avoid the formation of radioactive ^{60}Co from the debris or scales of the alloys. Cobalt-free alloys are also desirable from another viewpoint, i. e. recently the shortage of the element has become a serious problem in industry.

Cobalt-free Mar-M200 type alloys modified by the additions of 0.15–0.2wt% B and 1–1.5wt% Hf were found to have a creep rupture strength superior or comparable to that of the original Mar-M200 alloy bearing cobalt. The ductility in tensile test at 800°C, as cast or after prolonged heating at 900°C (the tensile test was done without removing the surface layer affected by the heating), was also improved by the additions of 0.15–0.2% B and 1–1.5% Hf.

The morphology of grain boundaries became intricate by the additions of 0.15–0.2% B and 1–1.5% Hf, to such a degree that one can hardly distinguish grain boundaries by microscopes.

The change in the grain boundary morphology was considered, as suggested previously by one of the authors (M. Y.), to be the reason for the improvements in the creep rupture strength and tensile ductility.

1. 緒 言

金材技研の No. 64 BC 系合金¹⁾、それをヒントとするアメリカの B-1950 合金²⁾の開発などから 0.1~0.3 (wt%) の B 添加が Ni 基耐熱鋳造合金の改良に有効であることが知られている。一方 Ni 基鋳造合金への Hf 添加の有効性も広く知られている³⁾。本報では、ジェットエンジンや産業用ガスタービンだけでなく、特に高温ガス原子炉(HTGR) 直結のヘリウムタービンにも使用し得ることを考慮して、Mar-M200 合金より誘導放射能を生じる Co を除去した合金を対象とし、それに Co 除去によるクリープ破断強さの低下が主として粒界強さの低下によるものであることが判明したので、粒界強化を目的として 0.1~0.2 (wt%) B と 1~1.5 (wt%) Hf の単独および複合添加を行った。

高温ガス炉直結のヘリウムタービン材料において誘導放射能が問題になる理由は、材料の酸化によるスケールやエロージョンによる微粉がヘリウムガス中に混入し、

それが炉心に戻つて放射化され、さらに、放射化された微粉を含むヘリウムガスが万一漏洩した時の危険を避けるためである。そのため、この場合は、同位元素の存在比、その元素の放射化断面積、半減期、合金への添加量から危険度を判定するべきである。この点から Co と Ta が危険であり、他はこれらに比して危険度はかなり小さい⁴⁾。

なお、本合金は炉心で直接中性子を受ける用途に用いるのではないので、Hf や B のように、中性子を受けて合金の性質に被害を与えるような元素を避ける必要はない。

また、最近 Co の品不足が生じており、この点からも Co を含まぬ合金の開発が望まれる。

一般に高温での引張延性が大きいほど、熱疲れ強さも大きいといわれている⁵⁾。一方、鋳造 Ni 基耐熱合金を加熱すると数百時間で延性が極端に低下するという報告がある⁶⁾。そこで著者らも上記合金について、クリープ破断試験の他に高温引張試験を行い、特に引張伸びにつ

* 昭和 50 年 10 月、昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 16 日受付
(Received Oct. 16, 1978)

** 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 153)

いて加熱の影響を調べた。その際に単に加熱の影響だけでなく応力が加わっているほうが実際的なので応力下での加熱の影響を調べることとした。つまり、材料が使用応力下で高温にさらされた後にも延性が残つて熱疲れに耐える必要があるので、そのような条件下で実験を行うことにしたものである。

2. 実験方法

Mar-M200 合金(0.15C-9Cr-10Co-12.5W-1Nb-2 Ti-5Al-0.015B-0.05Zr)から、誘導放射能を生じる Co を除去した合金について実験を行つた。原料としては、低 Co の電解 Ni(Co 0.02% 以下)を用い、また、Ta も誘導放射能を生じる危険があるので、Ta を含まない Nb(Ta%以下)を用いた。Co を除いた量に相当する Ni 量(重量%)を増加させた TM-3 合金、TM-3 合金に B を增量した TM-6 合金、TM-3 合金に Hf を添加した TM-7 合金、TM-3 合金に B を增量添加し、さらに Hf を添加した TM-11, TM-14, および TM-15 合金の各組成を Table 1 に示す。これらを真空誘導溶解炉で 3.7kg 溶解し、平行部 $6\phi \times 34.5$ mm の試験片 12 本どりのジルコンサンド系ロストワックス鋳型に鋳込んだ。鋳型は 700~800°C に予熱した。肉眼検査および染色浸透探傷試験で欠陥のないと判断された試験片について、クリープ破断試験、高温引張試験を行つた。クリープ試験は、800, 900, および 1000°C で行つた。高温引張試験に用いた試験片は次のようにある。すなわち、鋳造のままの試片、900°C, 6kg/mm² でクリープ試験を行い、それぞれ 100, 600, 3000 h で中断した試片、900°C, 6kg/mm² でクリープ試験し 3000 h で中断して、旋盤で回転させながらサンドペーパーで表面研磨して 6ϕ の試験片平行部を 5ϕ にした試片、および 900°C の無応力状態で 3000 h 加熱した試片である。高温引張はインストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度 0.1mm/min で破断まで一定速度で試験を行つた。試験温度は Ni 基耐熱鋳造合金の引張破断伸びがほぼ最低となる 800°C と

した⁷。引張破断伸びが最低となる温度での伸びの値が熱疲れ強さに大きな影響を与えると考えられるためである。

組織観察としては、クリープ破断試験後の割れの観察と、1000°C で 200 h 加熱し水冷後の組織観察を走査型電顕で、主として粒界付近を観察した。

900°C, 6kg/mm² のクリープ試験を 600 h で中断した試料について特に酸化の影響と思われる表面付近の組織変化を光学顕微鏡で観察測定した。また EPMA で、これらの表面付近の定性分析を行つた。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断試験結果

Fig. 1 は、1000°C, 12kg/mm² で 1 試料について 2 ~ 3 回のクリープ試験を行い、その結果を平均化して得られたクリープ曲線を示す。Mar-M200 合金から Co を除いた TM-3 合金は、クリープ破断寿命が Mar-M200 合金より低下し、TM-11, TM-14, TM-15 合金は、Co が添加されていないにもかかわらず B 増量 Hf 添加によつてクリープ破断寿命が増大する。

Fig. 1 からわかるように、B を增量し、かつ Hf を添加した合金(TM-11, 14, 15) はクリープ破断伸びが大きい。このことは、これらの合金のクリープ破断寿命の増大(TM-3 合金に比較して)に粒界割れに対する抵抗の向上が寄与していることを示す。この点については考察の項でさらに言及する。

800°C と 900°C でのクリープ破断試験結果に対しては、B 増量 Hf 添加の効果は 1000°C の場合ほど著しくなかつたが同様の傾向は認められた。

Table 2 にクリープ破断試験結果をまとめて示す。

800, 900, 1000°C でのクリープ破断時間をラーソンミラーパラメーター(定数 = 20)を用いて整理すると、Mar-M200 合金から Co を除去した TM-3 合金では、高温長時間側で特に弱化の傾向が見られ、TM-3 合金に B 増量 Hf 添加した合金は、低温短時間側で Mar-M200 合金と

Table 1. Composition of alloys (nominal, wt.%).

Alloy	B	Hf	Co
Mar-M200	0.015	0	10
TM-3	0.015	0	0
TM-6	0.2	0	0
TM-7	0.015	1.5	0
TM-11	0.2	1.5	0
TM-14	0.15	1.5	0
TM-15	0.2	1.0	0

: Others : 0.15C-9Cr-12.5W-1Nb-2Ti-5Al-0.05Zr-bal. Ni
(Common to all the alloys)

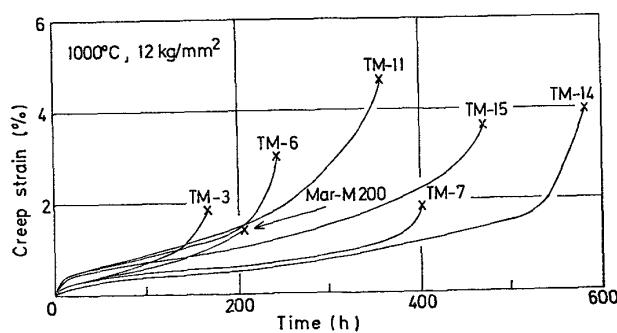


Fig. 1. Creep curves at 1000°C and 12 kg/mm².

Table 2. Results of creep rupture test.

Alloy	T	σ	R. Life	$\dot{\varepsilon}_m$	E	N.H
Mar-M200	1 000	12	206.1	4.63×10^{-3}	1.4	1
TM-3	"	"	169.6	5.02×10^{-3}	1.9	3
TM-6	"	"	244.1	4.45×10^{-3}	3.0	2
TM-7	"	"	401.5	2.33×10^{-4}	1.9	3
TM-11	"	"	357.1	5.32×10^{-3}	4.7	3
TM-14	"	"	585.8	1.42×10^{-3}	4.0	1
TM-15	"	"	470.4	3.23×10^{-3}	3.7	2

Alloy	T	σ	R. Life	$\dot{\varepsilon}_m$	E	N.H
Mar-M200	900	25	443.9	2.35×10^{-3}	2.2	1
TM-3	"	25	291.9	4.51×10^{-3}	2.1	4
TM-6	"	25	165.3	7.44×10^{-3}	2.3	2
TM-7	"	25	363.4	5.78×10^{-3}	2.1	3
TM-11	"	25	327.5	6.47×10^{-3}	4.2	3
TM-14	"	25	410.1	4.08×10^{-3}	4.3	2
TM-15	"	25	306.0	6.60×10^{-3}	4.3	1

Alloy	T	σ	R. Life	$\dot{\varepsilon}_m$	E	N.H
Mar-M200	800	35	3916.3	2.98×10^{-4}	1.1	1
TM-3	"	"	1610.9	3.26×10^{-4}	1.3	1
TM-6	"	"	647.2	2.37×10^{-4}	0.6	1
TM-7	"	40	457.3	6.36×10^{-4}	0.8	1
TM-11	"	35	437.6	1.17×10^{-3}	0.8	1
TM-14	"	"	2571.8	7.41×10^{-4}	2.1	1
TM-15	"	"	369.7	6.33×10^{-4}	1.1	1

T : Test temperature($^{\circ}\text{C}$), σ : Stress (kg/mm^2), R. Life : Rupture Life(h), $\dot{\varepsilon}_m$: Minimum creep rate(%/h),
E : Creep rupture elongation(%), NH : Number of heats.

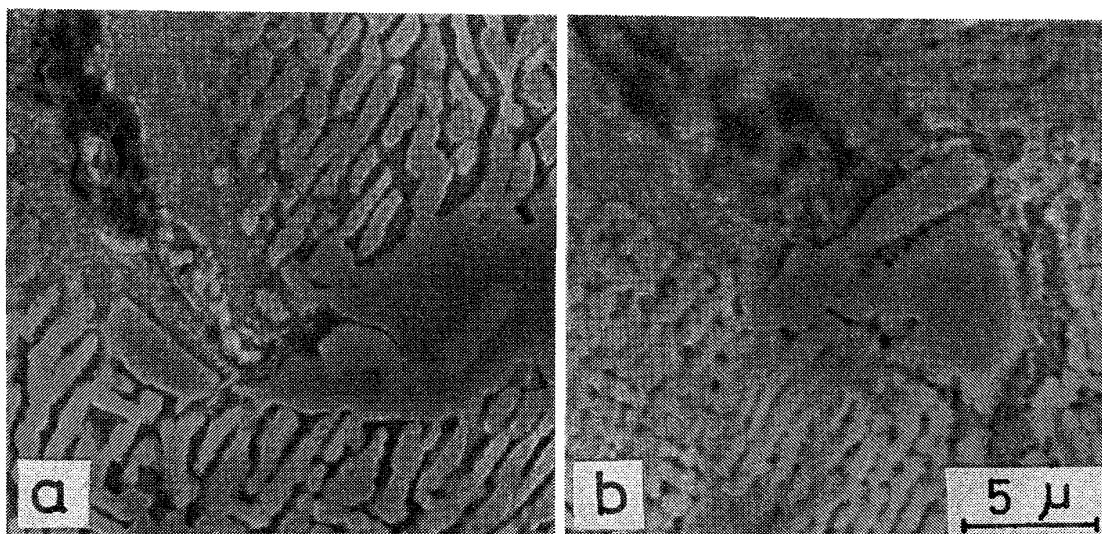


Photo. 1. Two types of intergranular cracking observed after creep rupture test at 1000°C and $12\text{kg}/\text{mm}^2$. Etched electrolytically in 20% phosphoric acid aqueous solution, and observed in SEM. (a) Cracking along interfaces between carbide and grain boundary gamma prime (observed in alloys Mar-M200, TM-6, and TM-7); Type A cracking. (b) Cracking along interfaces between grain boundary gamma prime and gamma matrix (observed in cobalt-free alloy TM-3); Type B cracking.

同等か、やや劣る程度の強化を示すのみであるが、高温側では Mar-M200 合金より強くなっていることがわかる。

Photo. 1 は、 1000°C , $12\text{kg}/\text{mm}^2$ でクリープ破断後の試料を縦割りして走査電顕で割れの先端を観察した写真である。ともに粒界割れであるが(a)は、粒界 γ' 中の

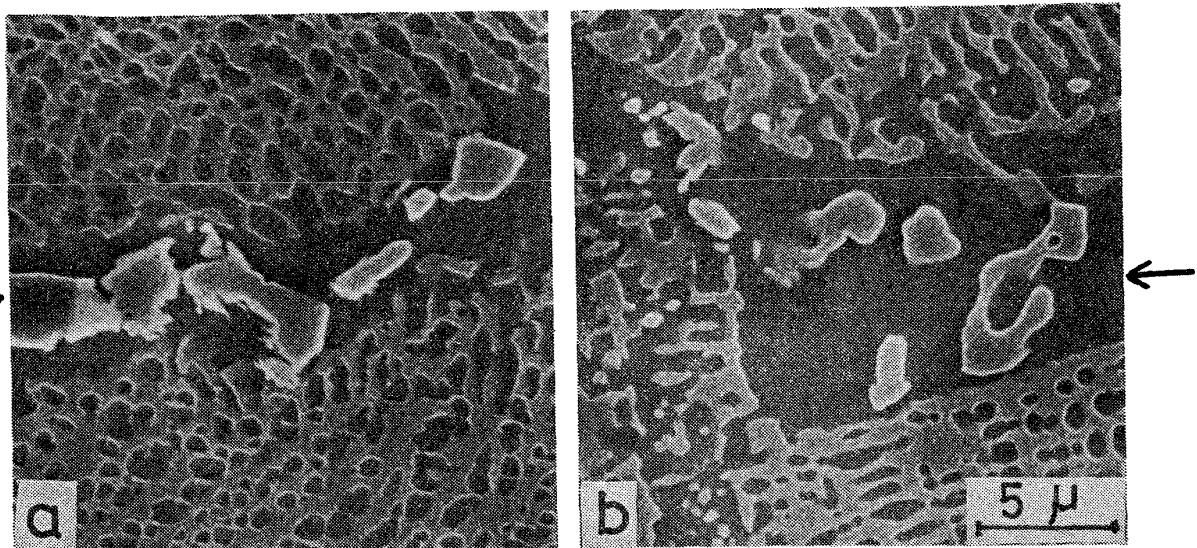


Photo. 2. Structures of grain boundary areas, after heating for 200h at 1000°C, etched by the glyceregia reagent and observed in SEM. Arrows indicate grain boundaries.
 (a) Mar-M200; the interface between grain boundary r' and matrix γ is irregular, and this leads to cracking of Type A (shown in Photo. 1-a). (b) Alloy TM-3 (cobalt-free Mar-M200); the interface between grain boundary gamma prime and matrix gamma is rather smooth, and this leads to cracking of Type B (shown in Photo. 1-b).

炭化物界面に沿つて割れが進行しており、(b)は、粒界 r' と地(γ)との間に割れが生じている。前者(a)の型の割れ(A型と呼ぶ)は、Mar-M200 合金、Bを増量した TM-6 合金、および Hf を添加した TM-7 合金に観察され、後者(b)の型の割れ(B型と呼ぶ)は、Mar-M200 合金から Co を除いた TM-3 合金に観察された。TM-11, TM-14, TM-15 合金のように、B 増量 + Hf 添加した合金も粒界割れではあるが、粒界が複雑化して、割れの細かなようすは明瞭でなかつた。

3.2 1000°C で 200h 加熱後の組織

Photo. 2 は 1000°C で 200h 加熱後水冷した Mar-M200 合金と TM-3 合金の走査電顕写真である。矢印は粒界を示す。黒く見えるのが r' 相で、白く見えるのは γ 相である。粒界 r' 相(共晶 r' 相)の中にある炭化物とほう化物も白く見える。(a)と(b)の粒界形状をくらべると Mar-M200 合金においては、粒界 r' がマトリックスの γ 相に複雑にはいり込んでいるのに対し、TM-3 合金の粒界 r' とマトリックスの界面は比較的なだらかで互いの入り組みが少ない。

Photo. 3 は上記と同じ処理をした各合金を Photo. 2 より倍率を下げて観察した走査電顕写真で、TM-3 合金(a)では粒界をはつきり識別できるが、B 増量 Hf 添加を行つた TM-11 合金(d)などにおいては粒界付近の共晶 r' 相やほう化物(この写真撮影に用いた腐食液では炭化物と区別できないが)などで粒界の形状が複雑には炭化物と区別できないが)などで粒界の形状が複雑に

なつてゐる。なお、この写真(d)は粒界がむしろはつきりした場所を撮影したものであり、B 増量 + Hf 添加した合金においては、一般には、どこが粒界か識別するのが困難なほど粒界が複雑化している。

Co を除き、B を増加した合金(Photo. 3-b)、または Hf を単独添加した合金(Photo. 3-c)も Photo. 3-d に比してその度合は低いが粒界が複雑になつてゐる。

なお、TM-6 合金に σ 相と思われる針状晶が少量観察されたが、クリープ破断強さへの明瞭な影響はなかつた。

3.3 高温引張試験結果

Fig. 2 は高温引張試験結果を示す。铸造状態では、B 増量 Hf 添加した合金が、耐力、伸びともに改良されている。900°C, 6kg/mm² での加熱時間の増加とともに耐力、伸びは減少してくるが、B 増量 Hf 添加した合金は、加熱による伸びの低下が遅れる傾向を有する。3000h 加熱後(900°C, 6kg/mm²)でも、B 増量 Hf 添加による改良の効果は、わずかではあるが、残つてゐる。

Fig. 2 の右端に、無応力で 900°C × 3000h 加熱後の試料のデーターを示してある。これらは、応力下(6kg/mm²)で 900°C × 3000h 加熱の試料と同程度の伸びを示しており、このことから応力の影響あるいはクリープ損傷のためではなく、単なる加熱の影響により伸びが低下していくと考えられる。

また、900°C, 6kg/mm² で 3000h 加熱後に表面研

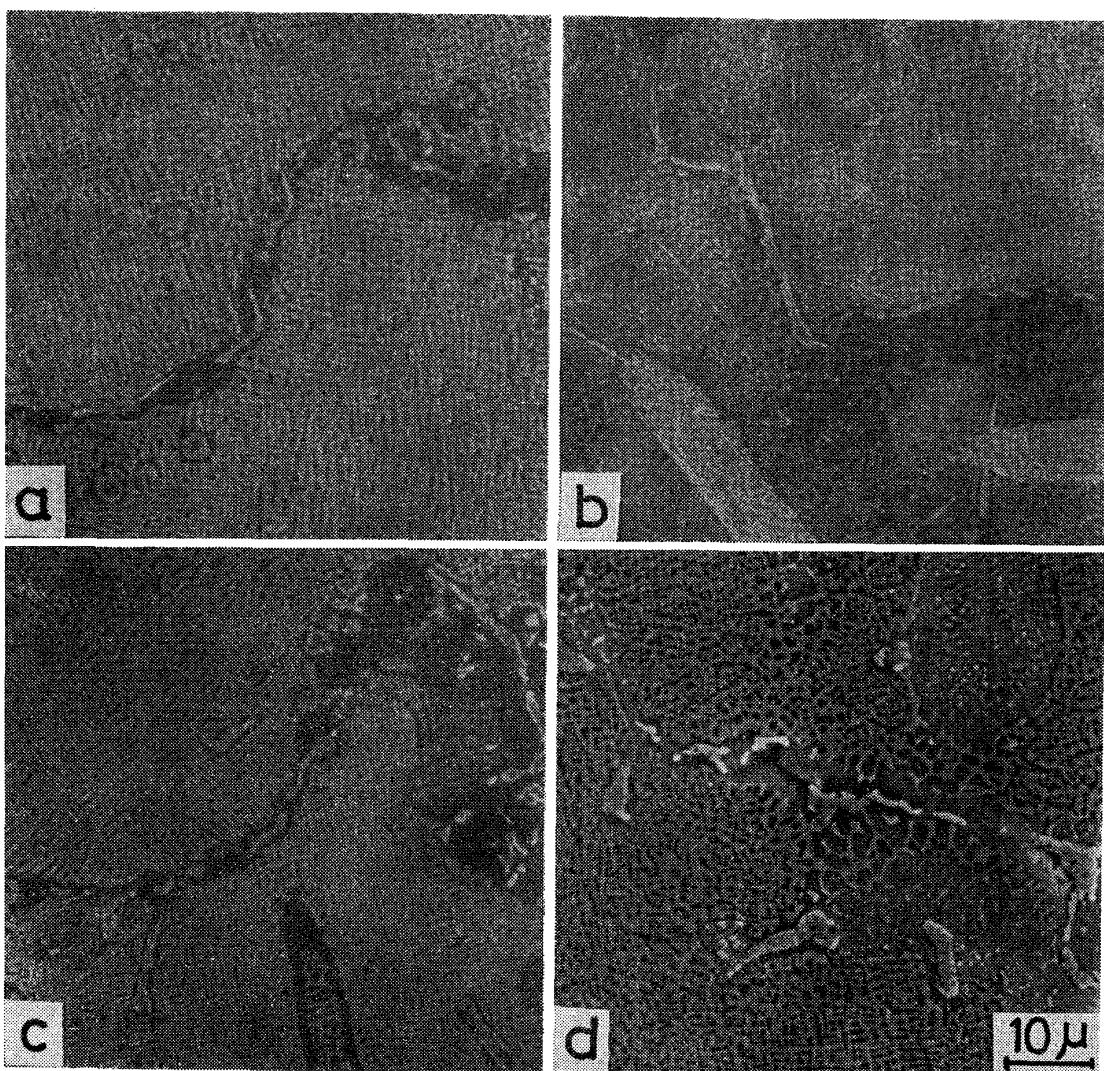


Photo. 3. SEM microstructures showing the effects of 0.2% B and/or 1.5% Hf additions on the appearance of grain boundaries after heating for 200h at 1000°C. (a) Alloy TM-3, (b) alloy TM-6, (c) alloy TM-7, and (d) alloy TM-11. Additions of 0.2% B and 1.5% Hf (alloy TM-11) make grain boundaries almost undistinguishable.

摩 (0.5 mm) すると、かなり伸びが回復したが、この結果も Fig. 2 に示した。

3・4 加熱後の試料の表面附近の組織

Fig. 3 は、900°C, 6kg/mm², 600 h でクリープ試験を中断した TM-7 合金について EPMA で特に表面付近の組織変化に注目して分析した結果である。なお、試料を表面に対して傾斜して切断して表面層に厚みをもたせてある。表面に Cr の多いスケールがあり、その内部には γ' が消失して γ となつた層があり、その層の表面に近い部分に Al の内部酸化が観察された。表面反応の影響を受けていない铸造組織は、Fig. 3 では表面から約 100 ミクロンの距離から観察されるが、これは傾斜切断のために実際は、表面から約 20 ミクロンの深さから始まる。

4. 考察

4・1 粒界形状の効果について

著者の一人は、粒界割れによるクリープ破断が粒界の形状(モーフォロジー)の影響を大きく受けることを二、三の例について示した⁸⁾。その際、この考えは厳密には仮説というべきもので将来さらに多くの実例から証拠付けられるべきものとした。このような観点から本実験結果を見てみると、次の二つのことが指摘し得る。

(i) Photo. 1 と 2 で説明したように、粒界 γ' とマトリックス γ との界面の状況の相異により、A型割れとB型割れが生じ、粒界 γ' がマトリックス γ と複雑な界面を生じる場合(A型割れ)の方がそうでない場合(B型割れ)よりクリープ破断が生じ難いことが示され

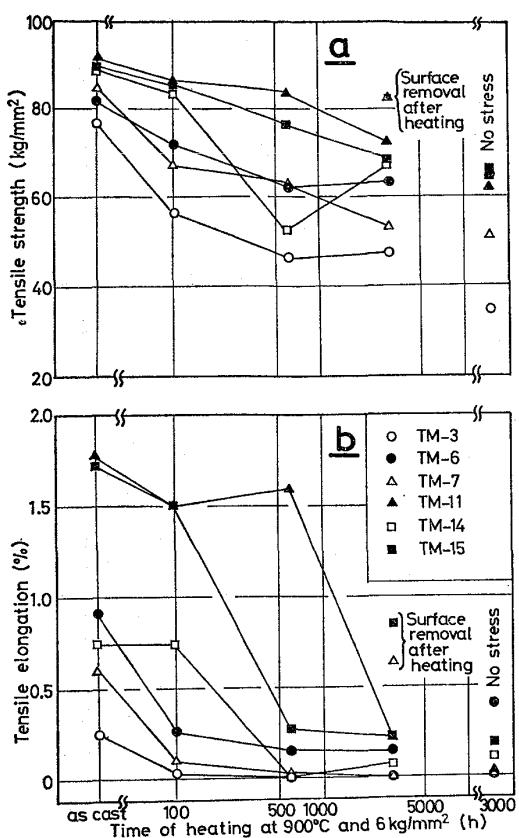


Fig. 2. Effects of heating time at 900°C, with a stress of 6kg/mm² or without stress (only for 3000h), on tensile properties at 800°C. Effects of surface removal (0.5 mm by grinding) after heating are shown for alloys TM-7 and TM-15 specimens.

た。

(ii) さらに、Photo. 3 では、B 増量+Hf 添加を行った合金においては、粒界を識別するのが困難な程、相隣なる粒が互に複雑に入り組んでおり、これが原因でクリープ破断強さが向上したと考えられることを示した。

4.2 加熱による延性低下について

加熱の影響で延性が低下するのは、表面の損傷によるということは CHANG⁶⁾ により示されたが、これは本実験からも再確認された。加熱の影響やクリープ損傷の影響を実験する時に、加熱された試料の内部から試片を切り出すことは、実際の性能低下を低く見積り過ぎることになるので注意を要する。

900°C × 3000 h の加熱後の延性低下の程度に対して、6kg/mm² の応力の有無は大きな影響を与えたかった (Fig. 2)。これは 900°C, 6kg/mm² という条件は、これら合金に数万時間のクリープ破断寿命を与えるので、6kg/mm² の応力により 3000 h で与えられるクリープ損傷が余り大きくないためであろう。あるいは、無応力

下 900°C × 3000 h の加熱でも延性が 0.5% 以下に下がるのであるから、それに、さらに応力の影響が加わって延性低下が促進されたとしても、測定誤差と重なつて明瞭にならないということも考えうる。

B 増量+Hf 添加合金は加熱の影響による延性の低下が他合金より緩和される。これは表面損傷の深さが B 増量+Hf の添加の効果で減少したのであろうか、あるいは内部に残っている非影響部分が本来有する延性のためであろうか。この点を明らかにするために、6kg/mm² の応力下で 900°C, 600 h の加熱を与えた各合金の試片を用意し、縦割り後、光学顕微鏡で表面からの組織変化の深さを測定したが、各合金に明らかな差は認められなかつた。このことは、B 増量+Hf 添加合金の加熱による延性低下が他合金のそれより小さいのは、前者が表面損傷を生じにくいためでなく、内部に初期状態の延性が保持されるためと考えられる。

4.3 コーティングについて

耐熱铸造合金の延性が低下すると熱疲れ特性が低下するので⁵⁾、加熱による表面損傷のため延性低下も熱疲れ特性の低下をもたらすと考えられる。耐酸化性、耐硫化腐食性を向上させるため、Ni 基铸造合金をターピンに使用する時は通常コーティング処理を行う。しかし、コーティングは表面損傷による延性低下にも有効であり⁶⁾、この点からも是非行わなければならぬ処理である。コーティングを行えば、材料の耐酸化性、耐硫化腐食性、耐表面損傷性の改善は必要でないであろうか。この点について、著者らは次のように考えている。ターピンの定期点検は一年に一回行われる。ある定期点検後間もなくコーティングが損耗した場合、コーティングによる被保護を失つた素材のみでも、次の定期点検までからうじて持ちこたえて事故に致らないことが必要である。そのため材料のコーティングなしの状態での耐環境性もなるべく向上せしめる必要があるのである。本実験の TM-11 合金等の B 増量+Hf 添加合金は、クリープ破断強さが大であると共に、加熱による延性低下の点でも、十分とは言えないが、向上しており、実用性があるといえる。

4.4 本開発合金の延性の大きさについて

実験結果の項で示したように、本開発合金のクリープ破断強度と引張試験延性はかつて十分とはいえない。この理由として本実験では鋳型に細粒化処理剤を用いていないことが考えられる。細粒化処理剤は各企業がいろいろと工夫してノウハウとして保有しており、当研究所ではこれを採用できない。本開発合金を工業的に応用する場合は細粒化処理を行うことが望ましく、その場合、B+Hf 添加の影響はそのままその効果を示すと考えられ

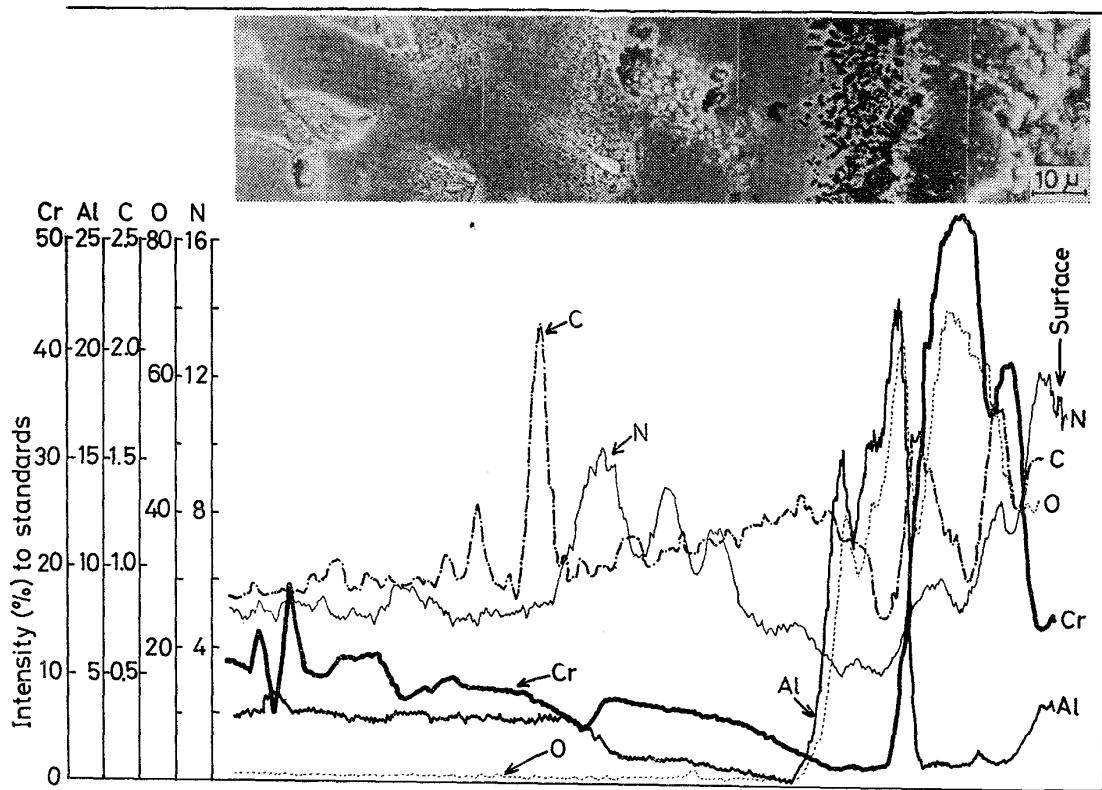


Fig. 3. EPMA line scanning (qualitative) in the surface layer of alloy TM-7 specimen heated for 600h at 900°C and 6kg/mm², and the microstructure along the scanned line. The specimen was cut oblique to the surface to make the surface layer appear extended.

る。つまり、本実験ではBやHfの相対的な効果を求めたと考えるべきである。

さらにNi基耐熱合金の強さや延性には微量不純物の影響が大きいことが知られている⁹⁾。微量不純物を完全に制御することは我国においては技術的に確立されているとはい難く、今後の問題である。

通産省工業技術院の省エネルギー技術研究開発（ムーンライト計画）の高効率ガスタービンの開発計画においては、耐熱合金の不純物の少ない予備インゴット（マルティングストック）の製造研究も行うことになつてゐる。将来この技術が実用化されれば耐熱高合金の延性も、不純物の点からさらに改良されよう。この場合においても、上記の細粒化処理の場合と同じく、B+Hfの効果は不純物制御よりもたらされると期待される延性向上にちょう疊して作用するものと考えられる。

5. 結 論

- Mar-M200合金からCoを除くと、クリープ破断強度および、高温引張強度は低下するが、Coを除いてもB増量+Hf添加することにより、Mar-M200合金と同等、あるいは、それ以上のクリープ強度を持ち、かつ、

十分ではないが最低限の延性を有する材料が得られた。

- 加熱による表面損傷のため延性が低下する。B増量 Hf添加合金においては、この延性低下が緩和される。
- B増量+Hf添加により粒界が識別できない程粒界形状が複雑化し、これが、クリープ破断強さと引張延性の増大をもたらすと考えられる。

終りに、種々指導と討論をいただいた当研究所、依田連平部長、渡辺享室長、試片の鋳造に多大な協力をいただいた当研究所の溶解圧延班の方々特に、佐久間信夫氏に心から感謝の意を表します。

文 献

- R. YODA, T. WATANABE, and Y. SATO: Proceedings of Japan. U. S. Seminar on the Physical Metallurgy of Heat Resisting Alloys, Canoe Island Lodge Diamond Point, N. Y., September, (1972), p. 119
- B. H. KEAR and D. E. FORNWALT: Proc. of the Third International Symposium on Superalloys,.....Metallurgy and Manufacture, Sep. 12~15, 1976, Seven Springs, Pennsylvania U. S. A. p. 255
- R. G. DUNN, D. L. SPONSELLER, and J. M. DAHL: Proc. of Conf. on "Toward Improved

- Ductility and Toughness." (1971), p. 319
- 4) 近藤達男: 日本金属学会会報, 13(1974), p. 93
- 5) D. A. SPERA : Comparison of Experimental and Theoretical Thermal Fatigue Lives for Five Nickel-Base Alloys, Fatigue at Elevated Temperatures, ASTM STP520, ASTM(1973) p. 652
- 6) W. H. CHANG : "Superalloys-Processing, Proceedings of the Second International Conference", MCIC Report, September, 1972,
- p. VI
- 7) Aerospace Structural Metals Handbook, Vol. 4 Mechanical Properties Data Center, Belfour Stulen, (1975), Codes 4100 and 4200
- 8) 山崎道夫: 日本金属学会第3回金属および合金のクリープに関するシンポジウム(1971年7月19日)予稿, p. 24
- 9) R. T. HOLT and W. WALLACE : "Impurities and trace elements in nickel-base superalloys", International Metals Reviews March 1976