

UDC 669.245'26'27'295'294'71 : 669.245'26'25'27'295'294'71 :
669.014.85 : 539.434 : 620.18 : 620.193.4

論 文

Ti, Ta, W を含む γ' 析出強化型 Ni 基耐熱
鑄造合金の合金設計*

原 田 広 史**・山 崎 道 夫***

Alloy Design for γ' Precipitation Hardening Nickel-base
Superalloys Containing Ti, Ta, and W

Hiroshi HARADA and Michio YAMAZAKI

Synopsis

The increase in the inlet gas temperature of a gas turbine is the most effective to raise the output efficiency of the turbine. For this purpose, blade materials having superior creep strength and hot corrosion resistance are required.

In this study, γ' precipitation hardening nickel-base superalloys being superior in the above two properties have been developed by a computer-aided alloy design. The outline of the computer-aided alloy design is as follows.

At first, compositions of γ and γ' which are in a state of equilibrium each other, both highly solid solution hardened, and have a small lattice mismatch are selected. Compositions of alloys with optimum amount of γ' can be calculated by the application of the lever rule to the selected γ and γ' compositions and the addition of carbides and boride compositions.

The evaluation of the alloy was made by creep rupture tests and a crucible test using a molten $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{NaCl}$ salt mixture.

1. 緒 言

γ' 析出強化型 Ni 基鑄造合金は各種ガスタービン用高温部材、特にジェットエンジンの動翼材として大きな発達をとげた。しかし、最高強度の合金はいずれもクリープ強度の増加に重点を置くあまり、Cr を減らして W, Ta, あるいは Al などを増加させており、このため耐硫化腐食性は逆に低下している。したがって発電用ガスタービンのように低質燃料で長時間運転される場合には、硫化腐食による寿命低下が問題となり、動翼材としての使用は不可能である。

近年になつて、IN-792 など良好なクリープ強度を持ちながら耐硫化腐食性にも優れた合金が開発されたが、これらの合金でも省資源、省エネルギーの立場から要求されるガスタービンの高温化には対処できず、さらに高性能の合金の開発が望まれている。

そこで著者らは、電算機を用いた合金設計により γ' 析出強化型 Ni 基鑄造合金を能率的に開発することを試

みた。同様の試みはすでに渡辺らによつて行われ既存合金とほぼ同等のものが開発されている。本研究は、新しい設計プロセスを用い、かつ精度の高い設計を行うことにより、既存合金を上回るクリープ破断強度と耐硫化腐食性をもつ合金を開発しようとするものである。

2. 合金設計法

2.1 原理

γ' 析出強化型 Ni 基鑄造合金は、Ni を主体とする固溶体 γ 、 Ni_3Al に他の元素が固溶した γ' 、および少量の炭化物とほう化物で構成されている。この合金のクリープ破断強度は (I) クリープ変形抵抗と (II) 粒界強度により決定される。クリープ変形抵抗を大きくするには 1) γ と γ' の量比を適正にし、2) 2つの相を最大限に固溶強化し、かつ 3) 両者の格子定数の差 (mismatch) を小さくする必要がある。これらの3つの因子は数量化して合金設計に用いることができる (2.4 で詳述)。ただし、そのためにはあらかじめ多元状態図を数式化して表わしてお

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 10 月 30 日受付 (Received Oct. 30, 1978)

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

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

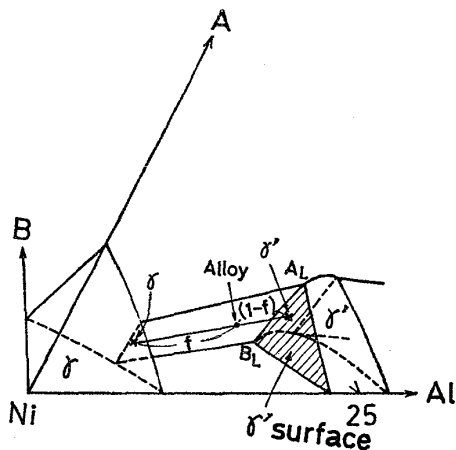


Fig. 1. Schematic phase diagram of Ni-Al-A-B quaternary system. A and B: substitutional solid solution hardening elements, Ti, Ta, W etc.

かねばならない。この種の合金の状態図を数式化する試みはこれまでも行われた例があるが、^{1)~3)} いずれも合金組成を与えて γ と γ' の組成、量比を計算するという方法をとっている。本合金設計では、次節(2.2)で述べる新しい方法で状態図を数式化した。

粒界強度とはすなわち粒界クラックの発生と伝播に対する抵抗力である。粒界強度には粒界 γ' の形状や粒界炭化物の種類、形状などが影響すると考えられるが定量的には明らかでない。

一方、耐硫化腐食性の向上には Cr 量の増加が有効であることは周知であるが、これ以外の元素の影響については必ずしも明確にはなっていないのが現状である。

以上より、本合金設計の方針を次のように定めた。まず、数式化した状態図および数量化した3つの因子を用いて、電算機にてクリープ変形抵抗の大きい合金を抽出しておく。第二次抽出では、この中から Cr 量が既存の最強合金に比べて高めの合金を実験可能な数だけ選び、実験的にクリープ破断強度と耐硫化腐食性の両方に優れた合金を選び出す。第二次抽出は二回に分けて行つて合金組成を限定してゆく。

今回は合金系として Ni-Co-Cr-W-Al-Ti-Ta 系を選び、以上の方針で合金設計を行つた。

2.2 状態図の数式化

2.2.1 $\gamma + \gamma'$ 領域について

γ' の基本組成は Ni_3Al であるが、実用合金中で γ' はいろいろの元素で固溶強化されている。固溶強化元素をかりに A, B としたとき、 γ' 析出強化型 Ni 基耐熱合金の組成は Fig. 1 に示すような模式 4 元状態図中に表わすことができる。 γ と γ' は 4 元状態図中では 3 次元の体積を持つ領域で示され、合金組成は γ の固溶限の面

Table 1. Equation of γ' surface obtained by regression analysis.

	$YAl = 29.203 - 1.096YCr - 1.195YW - 1.220YTi$ $- 1.066YTa - 1.950YMo - 1.446YNb$		
t test*	0.1	0.1	0.1
F test*	0.5		
M.C.C.	0.9873		

* Probabilities(%) of error are smaller than the shown values.

と斜線で示した γ' の面 (以後 γ' 面と呼ぶ) との間が存在している。このとき合金 (図中 Alloy) は矢印で示した γ, γ' よりなり、その量比は $(1-f) : f$ となる。

Fig. 1 をより多種類の元素を固溶させた多元状態図に拡張し、下記のように数式化して表わすことができる。

KRIEGE⁴⁾ は実用合金 15 種類, RESTALL⁵⁾ は実験合金 9 種類について、合金中の γ と γ' の組成を決定している。この場合の γ' 組成は γ' 面上にあると考えられる。そこで、Al 量 (at%) を従属変数, Ni を除く他の元素量 (at%) を独立変数として重回帰分析することにより、 γ' 面の方程式が Table 1 のように得られる。ここに、 YAl, YCr などはそれぞれ γ' 中の Al, Cr などの濃度 (at%) を表わす。重回帰分析にあたって、独立変数の選択は変数減少法によつて行つた。つまり、まず最初に全変数で回帰式をたてて t 検定を行い有意でない判断される変数を除いて再び回帰式をたてる。これをくり返して変数を減らしてゆき、得られた回帰式のなかで F 検定で最も有意と判断される回帰式を最良回帰式とした。本研究で行つた重回帰分析にはすべてこれと同じ方法を用いた。Table 1 の重回帰式は、 t 検定、 F 検定結果とも極めてよい値を示し、重相関係数 (M. C. C.) も高い。したがって、多元状態図中の γ' 面は γ' 中各元素量 (at%) の 1 次式、すなわち平面の式としてよく表わされたといえる。

ただしこの式は γ' 面の延長上の組成、つまり現実には存在しえないほど各元素を固溶した γ' 組成を含んでいる。これらは固溶指数 (Solubility Index) という概念を (1) 式のように定義し上限値 (2.4.1 で述べる) を設けることによつて棄却できる。

$$\text{固溶指数 (S.I.)} = \sum (\text{元素 } i \text{ の } \gamma' \text{ 中濃度} / \text{元素 } i \text{ 単独の } \gamma' \text{ への固溶限}) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 i は Cr を含めて γ' の Al 側に置換しうるすべての元素とする。微量元素以外で (1) 式に含まれないのは Ni 側に置換する Co のみである。Ni 側置換元素 Co と Al 側置換元素の相互作用で固溶限を越える可能

Table 2. Equations of partitioning ratios obtained by regression analyses.

CRDIV=0.1811+0.0070YCo-0.0095YTi			
t test*	5	0.1	
F test*	0.5		
M.G.C.	0.7892		
CODIV = -0.0836+0.0177YCo+0.0209YAl+0.0492YW			
t test*	2	0.1	0.1
F test*	0.5		
M.G.C.	0.9121		
ALMULT=0.4104-0.0219YW-0.0212YTi -0.0239YNb-0.0551YTa			
t test*	20	1	
	20	1	
F test*	2.5		
M.G.C.	0.7000		
TIMULT=0.1017 TAMULT=0.261 WDIV=0.6753			

* Probabilities(%) of error are smaller than the shown values.

性もあるので、さらに PHACOMP²⁾ により $\bar{N}_v \leq 2.50$ に制限しておく。以上により r' 面上に r' 組成を設定することが可能となつた。

r' 面上の任意の r' 組成について平衡する r の組成を計算するために分配比を用いる。分配比は r 中濃度と r' 中濃度の比と定義し、KRIEGE⁴⁾ と RESTALL⁵⁾ のデータを重回帰分析して各元素について r' 組成の関数として表わしておく (Table 2)。重回帰分析が有意でないと判断された W, Ti, Ta については 24 合金の平均値を用いることとする。 r 組成は分配比を用いてたとえば $XCr = YCr/CRDIV$, $XAl = YAl \times ALMULT$ のようにして計算できる。 XNi は残りとなる。しかし、Ti, Ta, W の分配比として平均値を用いたことと、重回帰分析の検定結果が必ずしもよくないことから、計算される r 組成の中には r として安定に存在しえないものが含まれている可能性がある。そこで BARROWS の開発した PHACOMP⁶⁾ を用いて、 r 相として安定に存在しえないものを除いておく。ただし、BARROWS の方法は原理的なものではないが修正を必要とすることがわかつた。BARROWS は $(N\%)_i = a\bar{N}_v + bT + c$, (a, b, c は定数, T は温度 $^{\circ}F$) と表わしているが、 a は温度によつて明らかに変化しており、定数とすると誤差を生じる。そこで著者らは、900 $^{\circ}C$ における Ni および Co への各元素の固溶限を 2 元状態図集より求め、この値を用いて 900 $^{\circ}C$ で

の \bar{N}_v と $(N\%)_i$ の関係式をあらたに作成して用いた。このほかはすべて BARROWS の方法にしたがうことにした。試みに KRIEGE⁴⁾ の用いた 15 合金の r について $(N\% - \bar{N}_v)$ を計算した結果、BARROWS の方法をそのまま用いたときの値に比べて約 0.1~0.15 だけ小さい値となつた。そして σ 相が生成するとされている合金のうち、René 41, U-500, U-700 をそれと判定でき、精度が向上していることがわかつた。本合金設計では、誤差により安定な r が棄却されるのを防ぐために、 $N\% - \bar{N}_v \geq -0.10$ と緩やかに制限した。これは同時に、不安定な r を取り込む危険性を大きくすることにもなるが、実際に溶解鑄造した後の組織観察により検査することとした。

以上により、たがいに平衡する r と r' ($r-r'$ 対) の組成を計算することができることになつた。 $r-r'$ 対は結線で結ばれ、その式は (2) 式で表わされる。

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = (1-f) \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_i \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} + f \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 c_i, x_i, y_i はそれぞれ $(r+r')$, r, r' 中の i 元素の濃度を表わす。(2)式で r' のモル分率 f を変えることにより望みの r' 量となる $(r+r')$ 組成を計算することができる。

2.2.2 $(r+r')$ 組成と炭化物、ほう化物の平衡

微小構成相である炭化物とほう化物は、高温では $(r+r')$ 組成と平衡すると考えられる。この種の合金中に存在しうる炭化物は、MC, $M_{23}C_6$, M_6C の 3 種類とされており、815 $^{\circ}C$, 980 $^{\circ}C$ で長時間時効したときのこれらの炭化物の重量比は、DECKER¹⁾ により、合金組成を独立変数とした重回帰式で示されている。本合金設計では合金組成のかわりに $(r+r')$ 組成を代入し、得られた 815 $^{\circ}C$ と 980 $^{\circ}C$ での値を平均して 900 $^{\circ}C$ での炭化物比として用いた。合金中の MC の組成は RESTALL⁵⁾ の重回帰式により合金組成に対して計算できるが、ここでも $(r+r')$ 組成により計算した値を用いた。最終的に得られた合金組成と $(r+r')$ 組成は近くしたが炭化物比、MC 組成に大きな誤差は生じないと考えている。 $M_{23}C_6$ は、Mo を含まないので $Cr_{21}W_2C_6$ ¹⁾ と考えられる。 M_6C は $(Ni_xCo_yCr_{0.187})_3W_3C$ とした ($x+y+0.187=1$)。0.187 という値は、CLARKE⁷⁾ らの実験結果によるものである。Ni と Co は $(r+r')$ 中の Ni と Co がその割合で混入してくると考えて x と y は $(r+r')$ 中の Ni と Co の原子%比になると仮定した。

W を含まない合金中のほう化物は M_5B_3 型であることが小泉および著者らの研究⁸⁾ で明らかになつており、本

Table 3. Equations of γ and γ' lattice parameters.

Lattice Parameter	Const. (Å)	Coefficient (Å/at%)								
		Cr	Co	Mo	W	Ti	Nb	Ta	Hf	Al
a_γ	3.5240	1.20	0.20	4.35	4.12	3.40	6.45	6.30	7.00	1.85
$a_{\gamma'}$	3.5208	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$

合金設計ではこれに従つて $(Cr_{1/2}W_{1/4}Ni_{1/12}Ta_{1/12}Ti_{1/12})_5B_3$ とした. Ta または Ti のどちらかを含まない場合は, もう一方の元素の構成比を 1/6 とした.

2.2.3 まとめ

本節により, γ' 面上に設定された任意の γ' 組成に対してこれと平衡する γ 組成を計算し, 両者の量比が望みの値となる ($\gamma + \gamma'$) 組成を計算し, さらにこれと平衡する炭化物の種類と組成, ほう化物の組成が計算できるようになった. すなわち, 実質的に γ' 析出強化型 Ni 基鋳造合金の状態図を数式化したことになる.

2.3 クリープ変形抵抗に関する因子の数量化

2.3.1 γ' 量

著者ら他 1 名の研究⁹⁾ により γ' 量約 65 mol% でクリープ破断強度が最大となることがわかっている. クリープ変形抵抗の点ではこれより数 mol% γ' 量が少ない方が望ましいが, クリープ破断強度を大きくするのが本合金設計の最終的な目的の 1 つであるので, 65 mol% を採用する.

2.3.2 γ' の強化

γ 相のクリープ強度に影響する因子としては SHERBY の (3) 式¹⁰⁾¹¹⁾ より,

$$\dot{\epsilon} = AD\Gamma^m (\sigma/E)^n \dots \dots \dots (3)$$

自己拡散係数 D , 積層欠陥エネルギー Γ , ヤング率 E の 3 つが考えられる. ただし $\dot{\epsilon}$ は定常クリープ速度, σ は応力, A, m, n は材料定数である.

D と化学組成の関係についてのデータは少ない. そこで渡辺ら¹²⁾ は Ni-Cr, Ni-W 系の比較から Ni 固溶体の D は格子定数が大きいほど小さくなるとして格子定数で D を代表した. オーステナイト鋼の場合に定常クリープ速度が格子定数でうまく説明できるという報告¹³⁾, あるいは Ni 基固溶体の流動応力 (flow stress) は格子定数とほぼ対応づけられる¹⁴⁾ ことから, D と組成の関係のデータが少ない現状では D を格子定数で置き換えることが最良の方法であろう. E と格子定数の関係は明らかでないが, 渡辺ら¹²⁾ が述べているように, Ni およびこれに多量に固溶する Co, Cr, Mo, W の原子半径と弾性係数は直線関係にあり, 合金のヤング率が各元素のヤング率の重みつき平均値で表わされるならば, これは格子定

Table 4. Equation of stacking fault energy of γ phase obtained by regression analysis.

S.F.E. ($\Gamma/Gb \times 10^8$)			
$= 12.914 - 0.224XCr - 0.356XMo - 0.0826XFe$			
$- 0.271XNb - 0.822XTi - 0.238XAl$			
$- 0.113XCo - 0.720XW - 0.271XTa$			
t test*	0.1	1	0.1
	50	0.1	0.1
	0.1	0.1	50
F test*	0.5		
M.C.C.	0.9767		

* Probabilities (%) of error are smaller than the shown values.

数で代表されうる. 以上のことから γ 相のクリープ強度を表わす因子の 1 つとして格子定数を用いることは十分意味のあることと考えられ, 本合金設計でも採用した. γ の格子定数は Table 3 に示した式を用いて γ 組成から計算することができる. この式は, LOOMIS¹⁵⁾ の提案した式を基として Cr については PEARSON による集録¹⁶⁾ を参照して修正した. また, Ta については CHESIN らの結果¹⁷⁾ を用いた.

積層欠陥エネルギー Γ は多くの Ni 固溶体について実測されているが, 測定の方法によりずれがある. しかし, Γ をある方法で測定した値は他の方法のもの何割というように両者比例的に変化する. 本合金設計では Γ の絶対値から強度の絶対値を求めるといような立場でなく, 合金元素により Γ がなるべく低い組成を求めるとい立場にあるので, Γ の相対的な値, すなわちある 1 つの方法で測定した値を用いればよいことになる. 本合金設計では, 測定例の最も多い Texture 法によるデータ^{18)~22)} を用いて重回帰分析し, Γ/Gb を γ 組成の 1 次式で表わして用いた. Ta についてはデータがないので同属元素である Nb の係数を用いた. ただし, (3) 式の m の値は通常約 3.5 であるが Γ が小さくなるにつれてその値は減少し, Γ による効果が小さくなるとされている²³⁾. そこで本合金設計では計算された合金を Γ で分類するにとどめた.

2.3.3 γ' の強化

γ' の優れた高温強度は, 転位に切られて逆位相境界

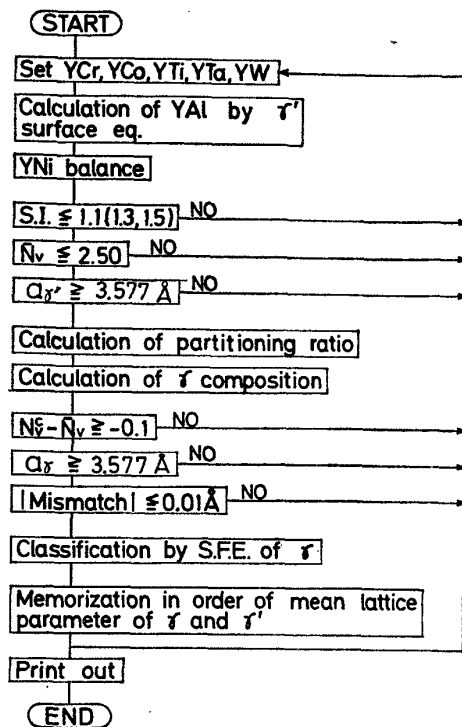


Fig. 2. Steps of computation for the alloy design.

Table 5. Setting conditions of γ' compositions(at%).

Element	Solubility	Range	Pitch	Step
YCr	14.0 ²⁵⁾	0~6.65	0.35	20
YCo	25.0 ¹⁾	0~25.0	1.25	21
YW	5.8	0~5.8	0.58	11
YTi	16.5 ²⁵⁾	0~16.5	0.97	18
YTa	8.0	0~6.0	1.0	7
Number of combination of steps				582120

(Anti-Phase Boundary) を作ることに起因するとされている。しかし、 γ' 組成と APB エネルギーの関係は定量的には明確にされておらず、APB エネルギーを合金設計にとり入れることはできない。そこで、本合金設計では γ と同様、格子定数で高温強度を代表させることとした。格子定数の計算は Table 3 の式を用いて行つた。LOOMIS の考え方は、 γ から γ' への変態によりある一定量の収縮が生じると考え、合金成分の添加による格子定数の膨張は γ と γ' で同じであるとするものである。したがって、 γ' 相の格子定数を示す式の定数項が γ のそれよりわずかに小さいだけで、他は両式とも同じとなる。

Ni₃Al の高温の降伏応力が Ti, Ta の添加によつて増加し、その単位量(at%)あたりの増加量は Ta の方が大きいことが知られており²⁴⁾、格子定数を γ' の高温強度

のパラメータとして用いるのが現在のところ最も有効な手段であろう。

2.3.4 γ と γ' の適合性

γ' は γ 中に微細整合析出するが、高温で長時間使用すると γ' 粒子が粗大化してクリープ強度が低下する。これをできるだけ抑えるためには駆動力となる界面の歪エネルギーを小さくする必要がある。原因となる格子定数の mismatch は小さいほど好ましいが、合金設計および溶解の精度を考慮して絶対値を 0.01 Å 以下に制限した。

2.4 γ , γ' 組成の抽出

2.4.1 電算機による抽出

Fig. 2 に示したフローチャート (略図) により電算機による抽出を行つた。

Table 5 で示すように Ni, Al 以外の元素を γ' への固溶限内で変化させる。ただし Ta の固溶限の文献はないので、同属元素である Nb の値²⁶⁾を仮に用いた。W は、著者らが Ni-Al-W 3 元素について γ と γ' と α -W の 3 相を 1000°C で平衡させたのち、EPMA にて γ' 組成を定量分析して得た値を用いた。組合せの数は 582120 通りとなり、これらすべてについて Table 1 の γ' 面方程式を用いて YAl(γ' 中 Al の at%) が計算され、YNi は残りとして 582120 個の組成が γ' 面およびその延長上に設定されたことになる。

γ' 面の延長上に設定された γ' は、適切な固溶指数上限値を設け、かつ $N_v \leq 2.5$ の条件をおくことにより棄却されるが、固溶指数 (S.I.) の上限の値は実験によつてはじめて知ることができる。そこで 1.1, 1.3, 1.5 の 3 とおりに変えてそれぞれ合金抽出を行い、得られた合金の組織観察により結果的に固溶指数の上限を知つた。格子定数の小さいものは固溶強化が十分でないと考えられるので、最終結果に影響しない範囲 (本設計では 3.577 Å 以下) で棄却しておく。選ばれた γ' と平衡する γ の組成は、各元素の分配比を用いて計算され、BARROWS の PHACOMP にて明らかに不安定と判断されるもの、および γ' と同様格子定数が 3.577 Å 以下のものは棄却される。さらに、 γ と γ' の格子定数の mismatch が 0.01 Å 以上のものは棄却される。

すべての条件を満足した γ - γ' 対は、 γ の積層欠陥エネルギー $0.5 \times 10^{-3} (\Gamma/Gb)$ きざみに分類される。最後に、各積層欠陥エネルギー範囲ごとに、 γ と γ' の格子定数平均値 $(a_\gamma + a_{\gamma'})/2$ の大きい順に 400 個の γ - γ' 対の γ と γ' の組成その他のデータが書出される。

この段階では、 γ と γ' がともに十分固溶強化されており格子定数の mismatch も小さい γ - γ' 対、つまりクリープ変形抵抗の点で計算上有利な合金を構成しうる γ - γ'

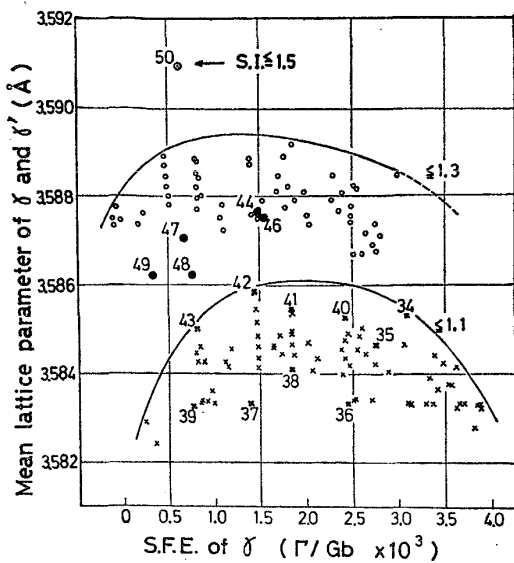


Fig. 3. Mean lattice parameter and stacking fault energy (S.F.E) of γ phase of selected 16 γ - γ' pairs (S.I.: Solubility Index).

対が γ の積層欠陥エネルギー別に選ばれたことになる。

2.4.2 第2次抽出

耐硫化腐食性の点から、 γ' 中 Cr 濃度が 4.2~5.25 at% と既存の最強合金 (MaR-M200, IN-100, TRW-1900 では 3~4at%⁴⁾) に比べて高めの γ - γ' 対を選び、その γ の積層欠陥エネルギーに対して γ と γ' の平均格子定数をプロットしたのが Fig. 3 である。ただし γ と γ' の平均格子定数の大きいものについてのみプロットした。図中の番号は実際の溶解に用いた γ - γ' 対からの合金番号である。固溶指数の上限を 1.5 とした場合については、実際に溶解に用いたもののみ示した。

合金の抽出は 2 回に分けて行つた。第 1 回目は、固溶指数の上限 1.1 として、 γ の積層欠陥エネルギーと、

γ と γ' の平均格子定数が広く分布するように 10 個の γ - γ' 対を選びこれらの因子のクリーブ破断強度への影響をみることにした。 γ と γ' の組成も Cr を除いて大きく変化させておき、合金組成とクリーブ破断強度および耐硫化腐食性との関係も調べることにした。固溶指数が 1.3 の γ - γ' 対も 1 個選び (図中 44)、固溶指数を変えたことによる上記各性質および組織の変化をみることにした。

以上の結果を参考にして第 2 回目に抽出されたのが、図中 46~50 で示した γ - γ' 対であるが、その過程は試験結果で詳しく述べる。

2.5 合金組成の計算

選んだ γ - γ' 対について、クリーブ破断強度を最大とする (γ + γ') 組成、すなわち γ' 量が 65 mol% となる (γ + γ') 組成を (2) 式を用いて計算する。C, B, Zr は Ni 基铸造合金として平均的な量とし、C, B は 2.2.2 で述べた方法で計算される炭化物、ほう化物の組成で加える。

Table 6 に最終的な合金組成を示す。図中 S. I. は固溶指数である。

3. 評価試験法

3.1 クリーブ破断試験

合金の溶解は高周波真空溶解炉で行い、6φ クリーブ破断試験片 12 本どりのロストワックス鑄型に鑄込んだ。ただし鑄型はジルコサンド系で、細粒化処理を行っていないものを用いた。この鑄型を金枠中にけい砂でバックアップして固定し、900°C で 3 h 加熱して焼成した。その後ただちに真空溶解炉にセットし、さらにカンタル線ヒーターで 800°C に保持しておいて鑄込んだ。鑄込み温度は凝固開始温度+150°C とした。本開発合金の場合

Table 6. Nominal compositions of designed alloys (atomic pct. S.I.: Solubility Index)

Alloy	Cr	Co	W	Ti	Ta	Al	S.I.
TM-34	17.1	0	0.81	2.66	2.30	10.2	1.09
TM-35	15.2	0	2.13	2.05	1.58	11.3	1.08
TM-36	16.1	4.64	0.80	4.00	1.55	9.6	1.05
TM-37	16.1	8.94	0.80	5.34	0.79	8.8	1.05
TM-38	15.3	4.00	2.12	3.41	0.80	10.5	1.07
TM-39	15.0	11.07	2.12	4.82	0	9.3	1.09
TM-40	15.0	0	2.80	0.75	1.58	12.4	1.08
TM-41	14.5	0	3.47	1.45	0.81	12.2	1.09
TM-42	14.0	1.67	4.21	0	0.90	13.3	1.10
TM-43	13.7	4.93	4.20	1.58	0	12.5	1.09
TM-44	14.4	5.88	2.79	3.38	1.62	8.9	1.29
TM-46	14.8	6.49	2.11	4.69	1.62	7.9	1.29
TM-47	14.5	9.54	2.78	4.76	0.83	8.1	1.29
TM-48	14.1	12.09	2.11	6.08	0.83	7.1	1.28
TM-49	13.5	11.72	2.79	6.89	0	6.9	1.29
TM-50	13.8	7.92	3.45	4.71	1.67	6.9	1.49

Fixed: C 0.55, B 0.06, Zr 0.06.

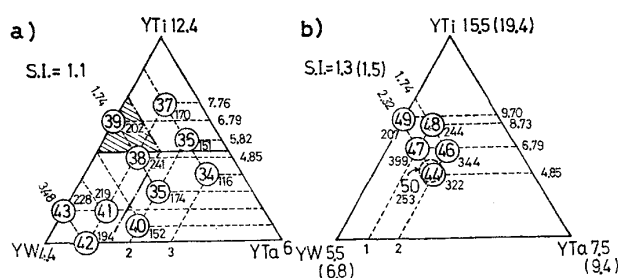


Fig. 4. Proportions of Ti, W, and Ta concentrations in γ' of selected alloys. Alloy numbers are shown in the circles, and their rupture lives (h) at 1000°C and 12 kg/mm² are given beside the circles.

凝固開始温度は 1335~1385°C であったが、W の多い合金ほど高いという傾向がみられた。鑄込み後はヒーターを切つてそのまま放冷し、得られた試験片は染色浸透探傷試験を経て as cast でクリープ破断試験に供した。試験条件は 800°C 35kg/mm², 900°C 25kg/mm², 1000°C 12kg/mm², 1000°C 7kg/mm² の 4 つとし、ラーソンミラーパラメータ ($C=20$) で整理したマスターカーブがなめらかになることを確認した。

3.2 硫化腐食試験

るつぼ試験により、合金の耐硫化腐食性を検討した。NaCl 25wt%-Na₂SO₄ 75wt% の組成の混合塩 12 g を蓋なしの磁製のるつぼ (容量 11 ml) 中で 900°C で溶融させておき、as cast のクリープ破断試験片の平行部から切り出した $6\phi \times 4.5$ mm の試料をエメリー研磨してエーテルで洗浄して投入した。腐食時間は 20 h とし、終了後スケールをワイヤブラシでおとして重量減 (%) を測定し、これを表面からの金属の消耗量 (metal loss, 単位 mm) に換算した。20 h で金属が完全に消耗された合金については 3 h の値を 20 h に外挿して用いた。

4. 評価試験結果と考察

4.1 クリープ破断試験結果

Fig. 4(a), (b) はすべての合金の 1000°C, 12kg/mm² での破断寿命を γ' 中の W, Ti, Ta 濃度とともに表わしたものである。 γ' 組成をこのような三角座標に表示したのは以下のような根拠に基づく。

第 2 次抽出で選ばれた合金の γ' は、Cr を除く各元素の量がいろいろ変化しているが、固溶指数は設定上限に近い。したがって、たとえば固溶指数の上限を 1.1 とし、選ばれた合金の場合、(1) 式に $S.I.=1.1$, $YCr=4.9$ (平均的 Cr 量) を代入して得られる (4) 式にはほぼしたがって YW, YTi, YTa が変化することになる。このと

$$\frac{YW}{5.8} + \frac{YTi}{16.5} + \frac{YTa}{8.0} = 0.75 \dots \dots \dots (4)$$

き、YW, YTi, YTa は Fig. 4(a) の三角座標に表示される。一方、YW 一定のもとで YTi が増加すると YCo も増加するという関係があることがわかった。したがって、Fig. 4(a) の三角座標中で、YW, YTi, YTa のバランスを決めると YCo が決まり、YCr はほぼ一定であるから YAl と YNi も定まることになり、 γ' 組成が 1 つに決まる。本合金設計では γ' 量は一定 (65 mol%) であるから γ' 組成と合金組成は 1 対 1 で対応しており、YW, YTi, YTa のバランスで合金組成もほぼ決定されることになる。固溶指数が 1.3, 1.5 の場合も同様に Fig. 4(b) のように表わされる。固溶指数が 1.5 のときは () で示した YW, YTi, YTa の値の三角座標中に表わされる。以上が YW, YTi, YTa のバランスで合金組成を代表させる根拠である。

さて、固溶指数が 1.1 の場合 (Fig. 4(a)), 1000°C, 12kg/mm² の破断寿命が Mar-M200 (206h) と同等以上の合金は TM-38, 39, 41, 43 であり、W の少ないものと Ta の多いものは破断寿命が短いことがわかる。900°C 25kg/mm² と 1000°C 7kg/mm² でも全く同じ破断寿命分布が得られた。800°C, 35kg/mm² でも傾向は同じであった。固溶指数一定のもとでの以上の結果は r と r' の平均格子定数、 r の積層欠陥エネルギー、および格子定数の mismatch の 3 つの因子だけではうまく説明できない。したがって、TM-38, 39, 41, 43 付近の合金組成では本合金設計で十分評価し得なかつた因子、たとえば粒界強度の点でも最良となり破断寿命が大きくなったものと考えられる。

一方、耐硫化腐食試験の結果 (4.2 で詳述) から、Mar-M200 合金以上の耐硫化腐食性を得るには γ' 中 Ti 量が 5at% 以上、合金中で 3.5at% 以上必要であることがわかった。したがって、クリープ破断強度と耐硫化腐食性の両方に優れた合金は図中斜線部の YW, YTi, YTa バランスの位置にあると考えられる。

YW, YTi, YTa バランスをほぼ固定した場合、固溶指数を大きくするほど r と r' の平均格子定数が大きくなり、計算上クリープ強度に有利である。固溶指数が 1.3 の合金としてただ 1 つ抽出した TM-44 はすべての試験条件で固溶指数 1.1 の 10 合金を上回る破断寿命を示した。しかし、耐硫化腐食性は Mar-M200 合金より悪かつた。

第 1 回目に抽出した 11 合金に関する以上の試験結果より、固溶指数は 1.3 で、YTi, YTa, YW のバランスは Fig. 4(a) の斜線部の位置にあるような合金を選ぶことにより、クリープ強度と耐硫化腐食性の両方に優れた合金が得られるものと考えた。この考えのもとに第 2

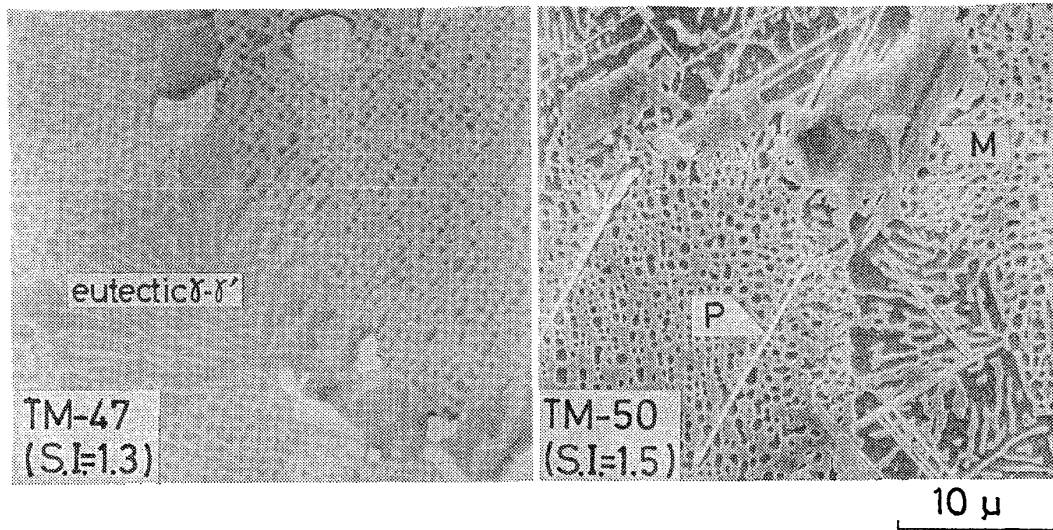


Photo. 1. Desirable alloy (TM-47) and undesirable alloy (TM-50) structures after heating for 200 h at 1000°C, etched in glyceric acid, observed in S.E.M. Massive (M) and plate like (P) compounds are observed in TM-50.

回目の抽出を行って選ばれたが TM-46, 47, 48, 49 であり、固溶指数の上限を知るために TM-50 (固溶指数 1.5) も加えた。

Fig. 4(b)にこれらの合金の 1000°C, 12kg/mm² での破断寿命を示した。破断寿命の分布は固溶指数 1.1 の場合とよく似ているが、破断寿命そのものは相当改善されている。特に、TM-47 は優れたクリープ破断強度をもっていることがわかる。固溶指数を 1.5 にした TM-50 は破断寿命がかえって低下している。これは、Photo. 1 に示すように、主として粒界付近にかなりの量の板状もしくは塊状の化合物が生じたためである。つまり、固溶指数 1.5 とした場合は固溶限を越えた γ' 、すなわち現実に存在しない γ' の組成を設定していたことになる。TM-47 (固溶指数 1.3) でも、最も σ 相が析出しやすい温度とされている 900°C でのクリープ破断後の組織にごく少量の板状析出物が観察された。したがって、本合金系でしかも本開発合金に近い組成をもつ合金の固溶指数の上限はほぼ 1.3 であることがわかった。Ni, Al に 1 元素を加えた 3 元素の場合固溶指数の上限は当然 1.0 であることから、多元系では元素間の相互作用により固溶指数の上限が増加するものと考えられる。これを Fig. 1 の場合について言えば、 A_L と B_L を結ぶ線が A および B 元素量の多い側にふくらんでいるということになる。なお、TM-47, 49 はじめ開発合金はすべて、BARROWS の PHACOMP にて少量の σ 相を生成すると判断されている ($N_{\sigma} - \bar{N}_{\sigma} = -0.038 \sim -0.099$)。しかし、TM-50, 47 以外は σ 相と思われる化合物は観察されていない。

Fig. 5, 6 は、すべての試験条件で優れたクリープ破

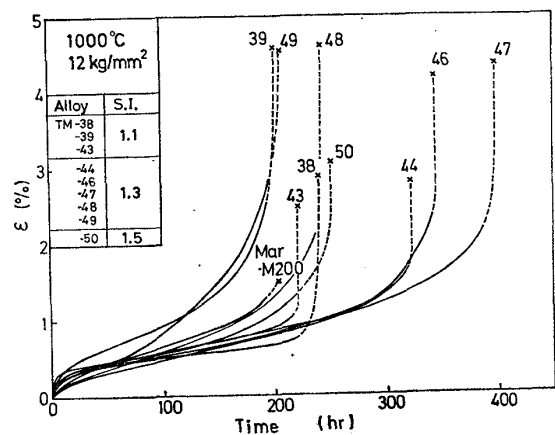


Fig. 5. Creep curves at 1000°C and 12 kg/mm².

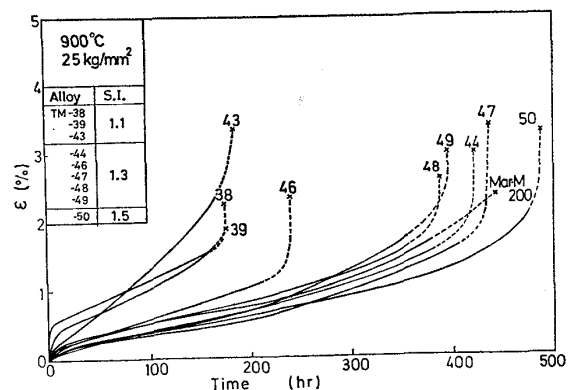


Fig. 6. Creep curves at 900°C and 25 kg/mm².

断強度を示した 9 合金の、1000°C, 12kg/mm² と 900°C 25kg/mm² でのクリープカーブである。1000°C, 12kg/mm² では TM-44, 46, 47 合金(いずれも固溶指数 1.3) の破断寿命が Mar-M200 合金を大きく上回っている。

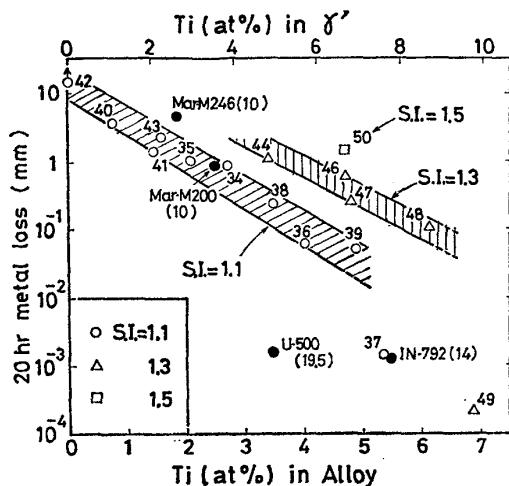


Fig. 7. Relationship between Ti concentration in alloys (bottom) or in γ' (top) and 20 h metal loss in molten $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{NaCl}$ salt mixture. Alloys TM-49 and 37 have good hot corrosion resistance. Cr concentration in conventional alloys are shown in ().

また, Mar-M200 合金よりも第3期クリープ領域の長い合金が多く, 良好な破断のびを示している。

900°C, 25kg/mm² では固溶指数の大きい合金ほど破断寿命が大きいという傾向が強まっており, 特に固溶指数 1.1 と 1.3 の差が顕著である。また, 1000°C, 12 kg/mm² の場合に比べると相対的に開発合金の強度が低下していることがわかる。800°C, 35kg/mm² ではこの傾向が強まり, Mar-M200 合金を上回つたのは TM-50 のみであった。TM-50 は設計外の化合物が生成したが, 低温高応力では破断寿命が大きい。1000°C, 7kg/mm² の試験条件では, TM-38, 43, 44, 47, 49, 50 の6合金が Mar-M200 合金を上回つたことから, 本開発合金は特に高温でのクリープ破断寿命に優れていることがわかる。クリープ破断試験結果については, 設計に用いた因子, たとえば格子定数, mismatch, 積層欠陥エネルギーなどとの関係, あるいは合金組成との関係などを定量的に解析し合金設計にとり入れていく予定である。

4.2 硫化腐食試験結果

Fig. 7 はすべての合金の 900°C, 20 h での硫化腐食量を対数目盛でとり, Cr 量を一定 (13.5~17.1 at%) とみて γ' 中および合金中 Ti 濃度に対してプロットしたものである。固溶指数別に Ti 濃度でよく整理されたが, 同一 Ti 濃度では固溶指数の大きいものほど耐硫化腐食性が悪いという傾向がはつきり表われた。これは, 固溶指数を増加させたときに Ta と W の量が増加したためであろう。つまり, Cr 量がほぼ一定ならば, Ti は耐硫化腐食性を向上させ, Ta, W は逆に低下させると考えら

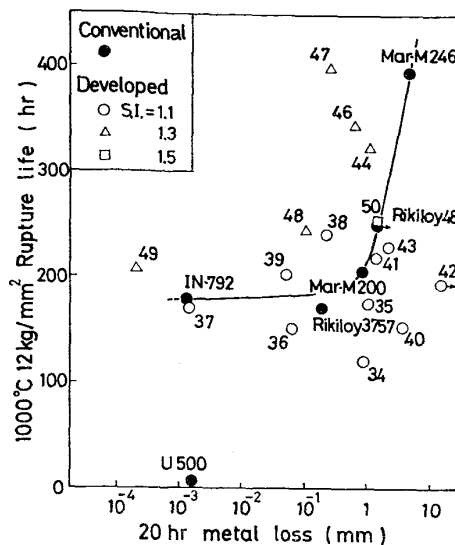


Fig. 8. Comparison of developed and conventional alloys in respect to creep rupture lives and hot corrosion resistances. Seven alloys are superior to conventional ones in the two properties.

れる。合金元素量と耐硫化腐食性の関係については, 今後重回帰分析などによる定量的な解析を行い合金設計にとり入れる予定である。

4.3 総合評価

Fig. 8 は, 本合金設計によつて開発されたすべての合金と既存の合金について, 耐硫化腐食試験結果に対して 1000°C, 12kg/mm² での破断寿命をプロットしたものである。20 h での腐食量が小さく, かつ破断寿命の大きい合金ほど優れた動翼材であると判断される。つまり図中の左上部に位置する合金ほど総合性能が高い。この観点からみると, 本合金設計によつて開発された 16 合金のうち 7 合金が, 図中曲線で示した既存合金の性能を上回つていると言える。なお, 既存合金のうち Rikiloy481, 3757 の破断寿命と耐硫化腐食性¹⁾, および U-500, IN-792 の破断寿命²⁾ は文献より計算した値である。既存の合金には図中曲線以上の性能のものは存在しない。

縦軸に 900°C, 25kg/mm² での破断寿命をとつて, Fig. 8 と同様な図を作成したところ, 既存合金を上回るのは TM-47, 48, 49 の 3 合金であった。1000°C, 7kg/mm² の場合は TM-38, 44, 47, 49 の 4 合金, 800°C, 35 kg/mm² では TM-49 だけが既存合金を上回つた。

以上より, ほとんどすべての試験条件で既存合金を上回る合金として TM-47 と TM-49 が選ばれる。TM-47 は, クリープ破断強度が特に優れており, 800°C, 35kg/mm² 以外の試験条件で Mar-M200 を上回つた。耐硫化腐食性も Mar-M200 の 3 倍 (腐食量が 1/3) と良好である。したがって, ジェットエンジンの動翼のよう

に、比較的耐硫化腐食性よりもクリープ破断強度を必要とするものに適している。

TM-49 の特徴はその優れた耐硫化腐食性にある。クリープ強度も良好で、現在耐硫化腐食性とクリープ破断強度の両方に優れた合金として最も高く評価されている IN-792 を総合評価で上回っている。したがって、発電用ガスタービンの動翼材としての実用化を期待できる。

今後、これら開発合金について、熱疲れ特性や、薄肉鋳物を得るために必要な鋳造性の評価試験を行う必要がある。現在ねじ付き試験片を作製するにあたっては、TM-47, 49 をはじめとする開発合金の鋳造性に問題はない。

5. 結 言

ガスタービンの動翼材を開発する目的で、電算機を用いて γ' 析出強化型 Ni 基耐熱鋳造合金の合金設計を行った。その結果、TM-47, TM-49 と命名した合金に代表されるような、クリープ破断強度と耐硫化腐食性の総合評価で既存の合金を上まわる一連の合金が開発された。

最後に、クリープ試験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本多均一、佐久間信夫両技官と、クリープ破断試験を担当された中沢静夫、古屋宣明両技官に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61(1975), p.2274
- 2) R. F. DECKER: Symposium on Steel Strengthening Mechanisms, Climax Molybdenum Company, May 1969, Greenwich, Connecticut, U. S. A., p. 147
- 3) R. L. DRESHFIELD and J. F. WALLACE: Met. Trans., 5(1974), p. 71
- 4) O. H. KRIEGER and J. M. BARIS: Trans. ASM, 62(1967), p. 195
- 5) J. E. RESTALL and E. C. TOULSON: Metals and Materials, March, 1973, p. 134, April, p. 187. (Part I and II)
- 6) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Met. Trans., 3(1972), p. 2889
- 7) W. L. CLARKE, Jr. and C. W. TITUS, "Long-Time Stability of Hstelloy X," ASM Metal Congress, Cleveland, Ohio, (October 1967), (C. T. SIMS and W. C. HAGEL(ed.): "The Superalloys" p. 55 より引用)
- 8) 小泉 裕, 山崎道夫, 原田広史: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1037
- 9) 原田広史, 山崎道夫, 小泉 裕: 鉄と鋼, 65 (1979)7, p. 1049
- 10) C. R. BARRET and O. D. SHERBY: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1116
- 11) R. M. BONESTEEL and O. D. SHERBY: Acta Met., 14(1966), p. 385
- 12) 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2405
- 13) 松尾 孝, 篠田降之, 田中良平: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 980
- 14) 吉田秀彦, 竹内 伸, 福沢安光: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 821
- 15) W. T. LOOMIS: "The Influence of Molybdenum on the γ' Phase Formed in Systematic Series of Experimental Nickel-Base Superalloys", Doctoral Thesis (The University of Michigan, 1969)
- 16) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, 1 (1958), p. 778, 2 (1967), p. 841 [Pergamon Press]
- 17) H. CHESIN, S. ARAJS, and R. V. COLVIN: J. Appl. Physics., 75(1968), p. 2419
- 18) B. E. P. BEESTON, I. L. DILLAMORE, and R. E. SMALLMAN: Met. Sci. J., 2 (1968), p. 12
- 19) P. S. KOTVAL and O. H. NESTOR: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), p. 1275
- 20) B. E. P. BEESTON and L. K. FRANCE: J. Inst. Met., 96(1968), p. 105
- 21) 山田邦明, 須藤 一: 学振第 123 委員会 (耐熱金属材料) 研究報告, 12 (1971), p. 31
- 22) 須藤 一, 山田邦明: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 231
- 23) 山田邦明, 須藤 一: 学振第 123 委員会 (耐熱金属材料) 研究報告, 13 (1972), p. 251
- 24) 青木 清: 東北大学工学研究科学学位論文(1975), (学振第 123 委員会 (耐熱金属材料) 研究報告, 18 (1972), p. 271 より引用)
- 25) A. TAYLOR: Trans. AIME, J. Met., Oct. (1956), p. 1365
- 26) D. S. DUVAL and M. J. DONACHIE, Jr.: J. Inst. Metals, 98(1970), p. 182
- 27) Metal Progress, Mid-June(1977)p. 87