

耐熱鋼，耐熱合金の製造技術における最近の進歩*

西 義 澈**

Progress in Manufacturing Procedure of Heat Resisting Steels and Alloys

Yoshizumi NISHI

1. ま え が き

耐熱鋼および耐熱合金は熱機械，化学工業装置，熱処理炉部品などに広く用いられているが，とくにジェットエンジンに用いられる耐熱合金の進歩はまことに目覚ましい。それらの耐熱合金は Fe 基，Ni 基および Co 基合金に及んでいるが，とくに Ni 基合金では Al，Ti を多く含む， γ' 相による析出硬化型の合金が主流となっている。この型の合金では γ' 生成元素を多量に含むほど，高温クリープ強さが増大するが，半面熱間加工温度範囲が狭くなり¹⁾，熱間加工性も劣化する。そのため合金設計による新合金の開発とならんで，製造加工技術の面でも数多くの研究が行なわれた。とくに最近ではむしろ後者に研究の重点がおかれ，その進歩にはまさに画期的なものがある。

本稿では主として耐熱合金について，溶解，熱間加工，粉末冶金，精密鑄造などにおける製造技術の進歩を概説する。

2. 溶解技術における進歩

1968 年に Joslyn Stainless Steel 社が AOD 15t 炉を稼動²⁾して以来，低炭素ステンレス鋼の精錬法としての AOD 法は急速に世界各国に普及したが，同種の耐熱鋼についてもその傾向は同様である。さらに Hastelloy C-276，Hastelloy X その他の Ni 基耐熱合金の精錬にも AOD 法が採用されており³⁾，Al，Ti などほとんど含まず，Cr 量 10~25%，C 量 0.02% 以下の合金に最適とされている。AOD 法によるこれらの合金は，通常の電気炉法のものに比べて，機械的性質にはほとんど差はないが，含有ガスのレベルが低く，熱間加工性にすぐれることも報告されている。

とくに Al，Ti などの活性元素を多量に含む耐熱合金の一次溶解には，真空誘導溶解 (Vacuum Induction Melting : VIM) が広く用いられている^{4)~7)}。VIM により，Al，Ti などの歩留りが向上してそれらの成分管

理が容易となり⁴⁾，さらに含有酸素量の減少とともに⁴⁾，また含有窒素量の減少にとともなる Ti 窒化物の減少とともに⁵⁾クリープ破断強さおよび破断伸びは向上する。また溶湯中に含まれる Pb，Bi，Te などは真空溶解により蒸発して減少し，それにともなつてクリープ破断強さおよび破断伸びが向上することも報告されている⁹⁾。

耐熱鋼，耐熱合金の再溶解法としての消耗電極真空アーク再溶解 (VAR) は，大気溶解または VIM と組合わせて，とくに使用条件の厳しい熱機関部品その他の材料に広く用いられている。普通鋼塊に見られる種々の欠陥 (パイプ，キャビティ，偏析，地疵など) の少ない緻密な鋼塊が得られ，介在物の少ない鋼または合金が得られる^{9)~11)}。

最近 VAR 法に代つて消耗電極を用いたエレクトロスラグ再溶解 (ESR) またはエレクトロフラックス再溶解 (EFR) 法が次第に多用されつつある。蒸気タービン翼材 (主として 12%Cr 鋼) をはじめとして，Co 基，Fe 基合金に及び，最近では Ti，Al を多く含む Ni 基耐熱合金にもその適用が拡がりつつある^{12)~16)}。

耐熱合金に対する ESR と VAR の効果の比較はほぼ次のとおりである。まず脱硫効果については，Table 1¹³⁾ に示すように ESR の方がすぐれている。T. N. KELLEY ら¹⁷⁾によると，Hastelloy X についての例では，Fig. 1 に示すように，ESR の方が酸化物系介在物除去の効果は大きく，大型介在物が著しく減少している。WARD ら¹⁵⁾は Ti を含む耐熱合金に生成する Ti 炭化物の除去にも同様に，ESR の方が効果の大きいことを認めている。Fig. 2 は Incoloy 901 についての結果を示しており，定められた carbide rating chart による測定で，ESR 材は VAR 材と比べて，carbide rating の数値が低くなつており，すなわち TiC の分布の品位が著しく向上している。また，たとえば Inconel 718 のような合金の VAR 鋼塊に生じやすい freckle 偏析が ESR の場合には見られないことも報告されている¹³⁾。

* 昭和 53 年 11 月 22 日受付 (Received Nov. 22, 1978) (依頼技術資料)

** 大同特殊鋼 (株) 工博 (Daido Steel Co., Ltd., 1-7-13 Nishishinbashi Minato-ku 105)

Table 1. Sulfur contents for superalloys electro-slag remelted and vacuum arc remelted.

Alloy	Melt mode	S (%)
HAYNES STEELITE alloy No. 6B	Electrode	0.010
	ESR ingot	0.005
	VAR ingot	0.010
HASTELLOY alloy B	Electrode	0.002
	ESR ingot	0.002
	VAR ingot	0.002
HAYNES alloy No. 31	Electrode	0.008
	ESR ingot	0.007
	VAR ingot	0.009
Modified "Astroloy"	Electrode	0.005
	ESR ingot	0.003
	VAR ingot	0.005

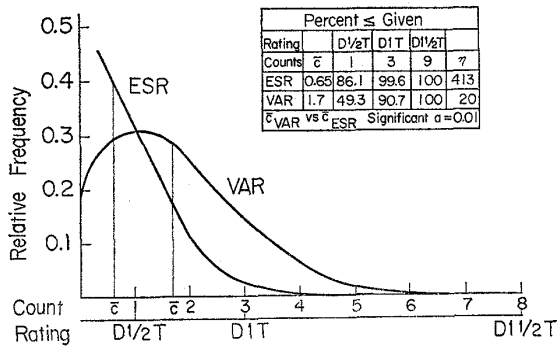


Fig. 1. Distribution of oxide inclusion ratings for 0.040-0.080-inches (1.0~2.0 mm) sheet.

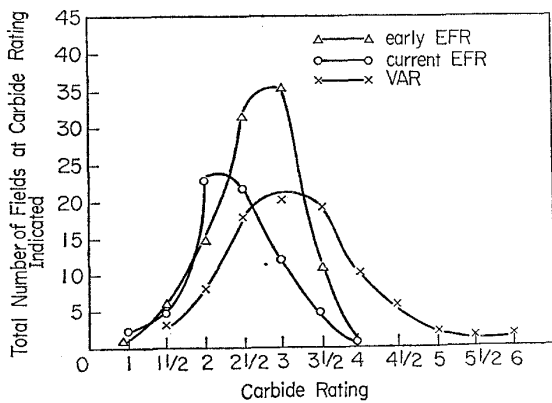


Fig. 2. Carbide ratings of EFR and VAR Incoloy 901.

熱間加工性の向上にも、ESR は VAR と比べて効果があるとされている。E. W. KELLEY¹⁸⁾ は Ti, Al を合計はほぼ 7.75% も含み、鍛錬合金のうちでは最も熱間加工の困難な¹⁾ Udimet 700 について、VIM-VAR 溶解を VIM-ESR 溶解とすることにより、Fig. 3 に示すように、gleeble test における靱性値が向上し、すなわち熱間加工性が向上するとしている。PRIDGEON¹⁹⁾ によると Hastelloy B および Hastelloy F についても

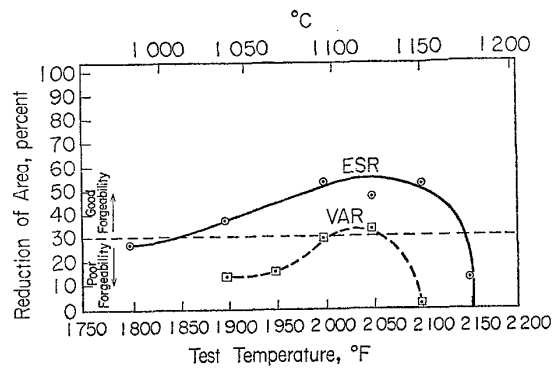


Fig. 3. Gleeble hot ductility of U-700 alloy.

同様な効果がある。このような ESR の効果について、KLEIN¹³⁾ はその要因として次の諸点を挙げてている。第 1 に ESR による大型介在物の除去である。その効果は既に Fig. 1 に示した。また VAR 鋼塊に見られる外周付近の介在物の多い porous な層が、ESR 鋼塊には見られない。第 2 に PRIDGEON¹⁹⁾ の測定結果によると、ESR では VAR と比べて溶鋼プールが浅く、そのため鋼塊周辺からの柱状晶の成長方向が鋼塊の縦軸より近い方向となり (VAR の場合の約 45° に対し、ESR では 15~25°)、これが side forging に適すると考えられる。第 3 に既に Table 1 に示したように ESR の方が脱硫効果が大きい。さらに ESR 鋼塊では、VAR に見られる freckle その他の偏析が少ないことも一因としている。これらの結果に対し ELIOTT¹⁶⁾ は、Udimet 700 についての gleeble test 結果では、E. W. KELLEY¹⁸⁾ の試験結果とは異なり、ESR と VAR の差は認められず、ESR と VAR のプロセスは複雑で、単純な比較は困難としている。

ELIOTT¹⁶⁾ はさらに ESR の場合、Ti, Al など多く含む合金では、それら活性元素の成分管理が問題であるとしているが、VAR と比べて、hot top のロスが少なく、鋼塊表面の手入れも不要で歩留りが向上し、板材用のスラグ鋼塊の製造も可能であり、経済性の点では有利であるとしている。

また KLEIN²⁰⁾ は Fig. 4 に示すような装置により、Inconel 718 の中空鋼塊をつくり、すぐれた gleeble test 結果を得てパイプ材への応用をはかっている。

これらの諸点に基づいて、JAHNKE²¹⁾ は Fig. 5 に示すように、ジェットエンジン用耐熱合金の製造技術において、将来にわたって ESR の適用が増大することを予測している。

3. Thermomechanical Treatment (TMT)

1950 年代初期に、Timken 16-25-6, 19-9 DL などの炭化物析出型の合金に対し、hot cold working (HCW) と称する加工が施された。これは溶体化処理後、再結晶温度より低い 650~750°C で 15~20% 加工、歪取り

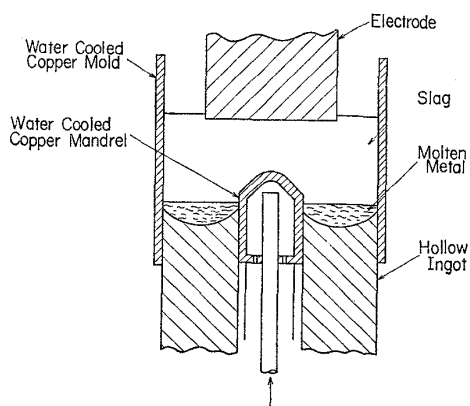


Fig. 4. ESR hollow process.

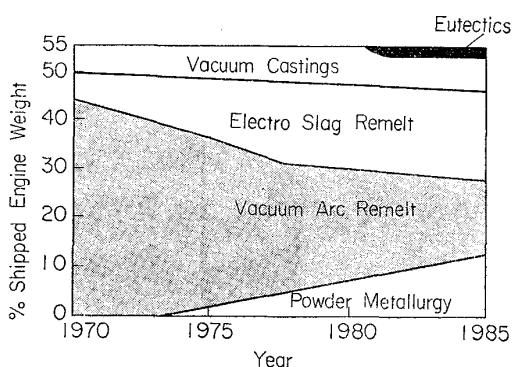


Fig. 5. Production process trends for jet engine superalloys.

焼純をする工程によるものである。このような条件下では炭化物が微細に分散しており、とくに 650°C 付近でのクリープ破断強さにすぐれ、ジェットエンジンのタービンディスク材などに実用された。しかしその後 γ' 析出型でクリープ破断特性のすぐれた A286, W545 などの合金の出現によつて、HCW 材は用いられなくなった。

最近の耐熱合金では γ' 析出型が主流を占めているが、 γ' 生成元素である Ti, Al の含有量が増すと熱間加工が困難となり¹⁾²²⁾、また通常の温度範囲での熱間加工では粗粒化しやすい。これらに対し、 γ' 相の完全固溶温度以下あるいは再結晶温度以下など、制御された温度範囲での加工ならびに熱処理の組合わせによつて結晶粒を細粒化して、特定の温度範囲での機械的性質を向上させ、あるいはまた熱間加工性の悪い合金の鍛造を容易にするような種々の加工が行なわれるようになった。これらの加工方法を総称して、thermomechanical treatment あるいは thermomechanical processing (TMP) と呼んでいる。

Fig. 6²³⁾ は thermomechanical treatment の加工、熱処理条件を例示したものである。 γ' 析出型合金を溶体化処理後、図示された温度範囲で熱間または温間加工が行なわれる。

HOTZLER²⁴⁾ は, Astroloy を溶体化処理後、790~980

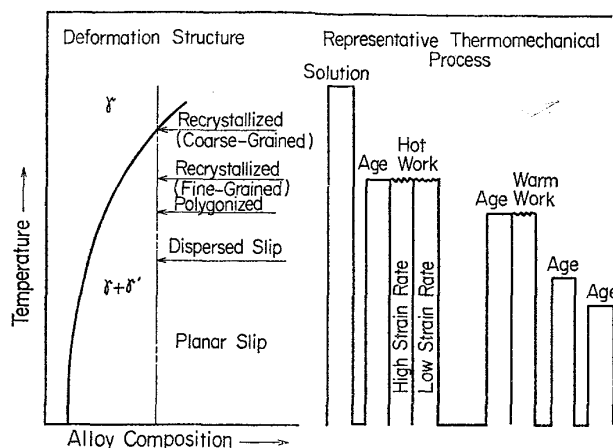


Fig. 6. A representative thermomechanical process, hot working and warm working.

Table 2. Summary of TMT processing procedure.

TMT process	I	II
Solution anneal	2 140°F (1 171°C) / 4 h	2 140°F (1 171°C) / 4 h
γ' precipitation	1 850°F (1 010°C) / 4 h	1 950°F (1 066°C) / 4 h
Deformation	0.92 ϵ at 1 850°F (1 010°C)	1.50 ϵ at 1 950°F (1 066°C)
Secondary γ' age	1 550°F (843°C) / 4 h	1 550°F (843°C) / 4 h
Final age	1 400°F (760°C) / 16 h	1 400°F (760°C) / 16 h

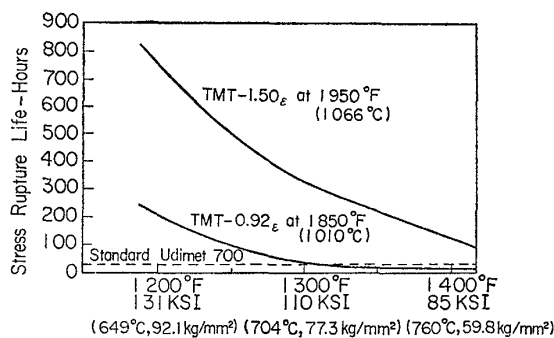


Fig. 7. Stress rupture lives of standard and TMT processed udimet 700. Standard heat treatment : 1 177°C/4h-1080°C/4h+816°C/24 h+760°C/16h.

°C で加工、700~800°C で時効処理することにより、通常の加工—正規熱処理材と比べて、980°C 以下ですぐれた引張強さのものが得られるとしている。OBLACK らは²³⁾²⁵⁾ Udimet 700 に対し、Table 2 に示す工程で、溶体化処理後 1 010°C および 1 066°C で γ' 析出処理を行ない、それらの温度でそれぞれ断面収縮率 60% (0.92 ϵ) および 78% (1.50 ϵ) の熱間加工を施し、その後時効処理することにより、760°C までの温度で正規の加工—熱処理材と比べて、引張強さ、クリープ破断強さ、疲れ強さなどを向上することを報告している。Fig.

Table 3. Stress rupture test results for extruded IN-100 bar stock.

Extrusion Reduction Ratio	Extrusion Temp.	Test Temp.	% Elong.
6 : 1	2 100° F (1 149° C)	1 800° F (982° C)	326
10 : 1	2 100° F (1 149° C)	1 800° F (982° C)	187
16 : 1	2 100° F (1 149° C)	1 800° F (982° C)	46
6 : 1	2 100° F (1 149° C) plus	1 800° F (982° C)	358
6 : 1	2 000° F (1 093° C)		
10 : 1	2 100° F (1 149° C) plus	1 800° F (982° C)	720
10 : 1	2 000° F (1 093° C)		
16 : 1	2 100° F (1 149° C) plus	1 600° F (871° C) 1 650° F (899° C) 1 700° F (927° C) 1 800° F (982° C) 1 900° F (1 038° C) 2 000° F (1 093° C) 2 100° F (1 149° C)	45 240 217 556 1 330 1 220 230
16 : 1	2 000° F (1 093° C)		

7 はクリープ破断強さに及ぼす効果を示したものである。

熱間加工の温度範囲を制御し、あるいは溶体化温度を制限して細粒化することにより、とくに短時間引張強さ、疲れ強さなどを向上する方法については、その他にもいくつかの方法がある^{26)~29)}。その一例を挙げると、BAILEY²⁶⁾は Waspaloy を 1 120~1 180°C に加熱して加工、980~1 040°C で仕上加工を行なった場合、仕上温度の低いほど、またその加工率の高いほど、引張強さ、耐力が向上するとともに靱性も改善されることを報告している。また仕上温度を上記の温度範囲に低下した場合、溶体化温度も正規の 1 066°C から下げて、1 013°C とすることが望ましいとしている。

このように種々の thermomechanical treatment が各種合金に試みられているが、最近開発された Gatorizing および Minigrain と呼ばれる方法は、それらの中で最も注目すべきものであるので、以下にそれらにつき説明する。

3.1 Gatorizing 法

MOORE ら³⁰⁾によつて開発された方法で、熱間加工の困難な合金に超塑性的な性質を付与して、熱間加工をきわめて容易ならしめるものである。それによると、Al および Ti を多量に含み熱間加工の困難な合金に、再結晶温度より僅かに下の温度 (250°C 以内) で、加工比 4 : 1 以上の押出または鍛延加工を行なうと、再結晶温度が下つて、一応再結晶はするが、結晶の成長が阻止された超微粒 (場合によつては 10 000 倍の倍率で漸く識別できるほどの) 組織となり、超塑性のものが得られる。Table 3 は IN 100 についての例を示しており、1 149°C およびその後さらに 1 093°C でそれぞれ 6 : 1 以上の加工比で押出加工された棒材の 871~1 149°C におけるクリープ破断伸びがきわめて大きく、最高では

1 300% 以上にもなり、超塑性現象を呈している。上記の条件で押出加工されたビレットを、不活性雰囲気中で加熱型を用いて、再結晶温度以下 110°C 以内に保ちながらプレスすることにより、タービンディスクなどを容易に鍛造成型することができる。たとえば Astroloy 合金をディスクに鍛造する場合、通常の方法では 1 177°C でプレス応力 31.6 kg/mm² を必要とするのに対し、Gatorizing 法によると、1 038°C、0.84 kg/mm² で十分鍛造できる。すなわち鍛造温度を 140°C 低下して、所要応力を 1/37 に低めることができる画期的な方法である。

型鍛造の場合は、不活性ガス中でビレットおよび型を加熱しながら、高温潤滑剤を用いて行なわれるが、この Gatorizing 用

のプレスも考案されている³¹⁾。型材には Ni 基耐熱鋳造合金あるいは Mo 基合金 TZM などが用いられる。

代表的な合金の作業条件は Table 4 のとおりである。

3.2 Minigrain 法

BROWN ら³²⁾が開発した方法で、Incoloy 901 のような η 相 (Ni₃Ti)、あるいは Inconel 718 のような δ 相 (Ni₂Nb) を析出する合金中に、これらの相を均一に分散させ、再結晶粒度を細粒にして、機械的性質の改善をはかるものである。

Incoloy 901 についてのこの方法を図式化したものが Fig. 8 である。まず通常の熱間加工を行なつて、結晶粒度 ASTM No. 3~6 とし、次に析出処理を行なうと、上記の η 相 (または δ 相) が粒界に針状に析出し、さらに成長して樹枝状となる。その後再結晶温度以下で温間加工 (厚さ減少率 30% 以上、でき得れば 40%) を行なうと、上記の針状晶は均一に分散した粒状となり、平均粒径 1~3 μm、粒間隔 1~5 μm となる。次にそれら η 相 (または δ 相) の固溶温度以下で再結晶処理を行なうと、ASTM No. 10~13 の細粒組織が得られ、さらに時効処理して硬化する。

BROWN ら³²⁾は、Incoloy 901 の場合、針状 η 相析出処理 899°C-最終鍛造温度 954°C、減面率 50%-再結晶処理 954°C によつて、また Inconel 718 の場合、針状 δ 相析出処理 899°C-最終押出 982°C、加工比 4 : 1-再結晶処理 968°C によつてそれぞれ結晶粒度 ASTM No. 12 のものを得ている。それら細粒材は 640°C までの短時間引張強さが粗粒材と比べて著しく向上し、Fig. 9 に示すように 454°C における疲れ強さも細粒になるほど高くなつている。クリープ強さは Table 5 に示すように、593°C では細粒材の方がすぐれ、704°C になると逆に粗粒材より劣り、ほぼ 620°C 以下の使用に適しているといえる。

Table 4. Preferred Gatorizing process parameters for IN 100, Astroloy and Waspaloy.

Alloy	Billet stock	Press forging	Normal recrystallization temperature
IN 100	2 000~2 100° F (1 093~1 149°C) min. reduction 5 : 1	1 900~2 000° F (1 038~1 093°C) (in inert atmosphere) strain rate 0.5/min	—
Astroloy	1 825~2 000° F (996~1 093°C) min. reduction 4 : 1	1 900° F (1 038°C) (in inert atmosphere) strain rate 0.5/min	2 050° F (1 121°C)
Waspaloy	1 725~1 825° F (941~996°C) min, reduction 4 : 1	1 800° F (982°C) (in inert atmosphere) strain rate 0.5/min	1 850° F (1 010°C)

0.05/min for very close tolerance

Table 5. Effect of grain size on the creep properties of Inconel 718.

Grain size	Temperature °F (°C)	Stress KSI (kg/mm ²)	Time to, % creep, h	
			0.1	0.5
ASTM 5	1 100 (593)	120(84.4)	32	188
“	“	100(70.3)	62	480
“	1 200 (649)	100(70.3)	22	62
“	“	80(56.3)	305	1 000+
“	1 300 (704)	65(45.7)	58	310
“	“	40(28.1)	542	1 000+
ASTM 12	1 100 (593)	120(84.4)	52	425
“	“	100(70.3)	348	1 000+
“	1 200 (649)	100(70.3)	7	53
“	“	80(56.3)	16	231
“	1 300 (704)	65(45.7)	19	51
“	“	40(28.1)	107	363

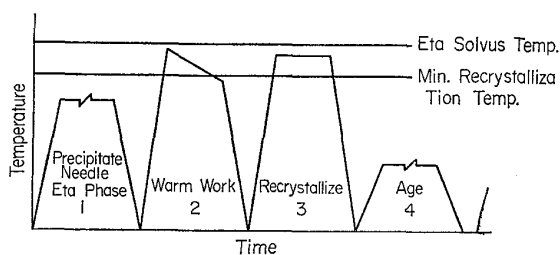


Fig. 8. Schematic representation of the minigrain process.

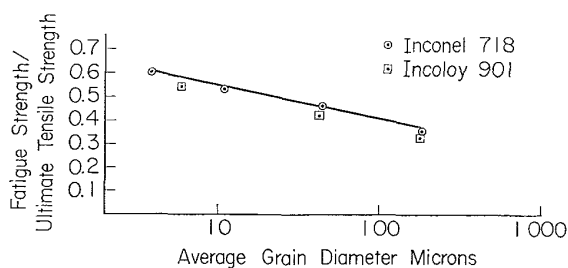


Fig. 9. Effect of grain refinement on the fatigue ratio of Incoloy 901 and Inconel 718 at 850°F (454°C).

4. 粉末冶金法の応用

前述のように，Ti，Alなどを多量に含む γ' 析出型耐熱合金は熱間加工が困難となるが，粉末冶金法を適用することによつて，それらの加工はより容易となつた。最近ジェットエンジンのタービンディスクへの応用を中心に耐熱合金の粉末冶金が急速な進歩を遂げつつある^{33)~37)}。

まず合金粉末の製造には，通常 inert gas atomization, vacuum atomization, rotating electrode processなどが用いられているが^{34)~36)38)}，ここではそれらについては省略し，以下に最近行なわれつつある粉末冶金法，特殊な粉末処理法などについて説明する。

4.1 熱間押し出し

粉末固体化 (powder consolidation) 法の一つとして熱間押し出しが行なわれる。その概要は Fig. 10³⁶⁾に示すとおりである。すなわち粉末を軟鋼製の缶の中に入れ，約 500°C に加熱して排気した後シールし，缶のまま熱間押し出した後被覆を除去してビレットとする。耐熱合金の押し出し条件は 980°C 以上，押し出し比 4 : 1 以上が適当とされる。

このようにして得られたビレットは通常の鍛造母材となるが，それとは別に GORECKI ら³⁹⁾は，耐熱合金粉末から押し出しにより直接異型材を製造する“filled billet”

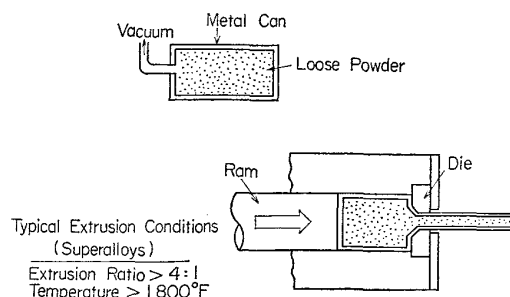


Fig. 10. Schematic illustration of the extrusion consolidation process for prealloyed powders.

Table 6. Billet and tonnage requirement to produce a given size bar at various reduction ratio.

Bar diameter	Reduction ratio 9 : 1		Reduction ratio 16 : 1		Reduction ratio 25 : 1	
	Billet size diameter	Tonnage required	Billet size diameter	Tonnage required	Billet size diameter	Tonnage required
(mm)	(mm)	(Tons)	(mm)	(Tons)	(mm)	(Tons)
25.4	76	212	102	470	127	860
50.8	152	848	204	1 900	254	3 430
76.2	228	1 900	306	4 350	371	7 700
101.6	304	3 380	408	7 600	508	13 700
127.0	381	5 300	508	11 900	635	18 500
152.4	457	7 600	612	17 050	762	31 000

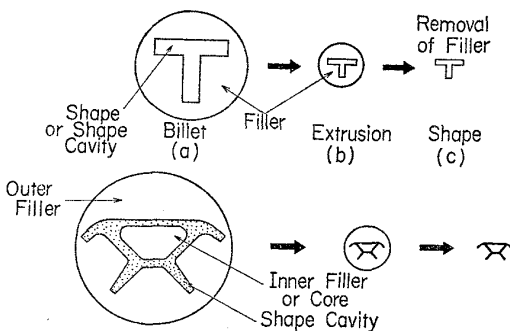


Fig. 11. Production of superalloy shapes by the "filled billet" technique.

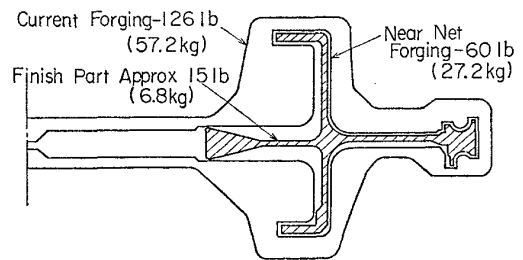


Fig. 13. Near net shape forging outline.

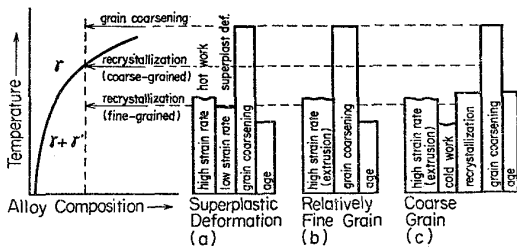


Fig. 12. Typical thermomechanical processing schedules for PM superalloys.

押出法につき報告している。この方法は Fig. 11 に示すように、所要の形状を拡大した合金粉末の replica (core ともいわれる) を軟鋼の "filler" 中に充填し、熱間押出しにより、所要の異型材を得るものである。その製造条件は Table 6 に示すとおりである。この方法によつて得られた Inconel 718 および René 41 の棒材の機械的性質は押出比にあまり影響されないが、高温性質とくにクリーブ破断強さは、溶体化温度を標準より高めることにより満足すべきものが得られると報告されている。

4.2 押出しと thermomechanical treatment の組合せ

上記の熱間押出しによる consolidation に、前述した thermomechanical treatment を適用して、その後の加工を容易にし、加工歩留を高める方法が既に実用されている。その工程の概要は Fig. 12³⁴⁾ に示すとおりで、

それぞれの目的に応じて細粒または粗粒組織を得るための加工が行なわれる。そのような種々の工程のうち superplastic deformation と記されているのは前に述べた Gatorizing 法³⁰⁾であり、これにより得られる超微粒組織の鋼片は、さらに次の鍛造工程でも温度制御の下でプレスすることにより、最終仕上にきわめて近い形状 (near net shape) の鍛造品を容易に得ることができる³⁷⁾。これによつて得られた near net shape forging の一例は Fig. 13³⁷⁾ に示すとおりで、従来の鍛造品に比べて著しく材料の節減がはかられている。このようにして得られた鍛造品の加工直後の状態では、靱性はきわめて高いが強度は低いので、Fig. 12 に示したように、溶体化-時効処理の最終熱処理を施して使用される。

ALLEN ら³⁷⁾は鑄造合金 IN 100 の粉末から、このような方法で作られたディスクが F 100 エンジンに使用されていることを報告している。

4.3 Hot Isostatic Press (HIP)

高速度鋼の粉末冶金ビレットの製造に HIP による固型化 (consolidation) が既に実用されているが、耐熱合金の粉末の consolidation にも HIP 法が用いられている。さらに最近では HIP により、タービンディスクのような複雑な形状のもの near net shape 品を直接製造する方法も実用化の段階にある。Fig. 14³⁶⁾ はそれらの両工程を図示したものである。

HIP によるビレットの consolidation については、あまり説明を要しないと考えるのでここでは省略する。BARKER ら³⁸⁾は HIP および熱間押出しによる consolidation 後さらに鍛造、熱処理した René 95 の場合、前

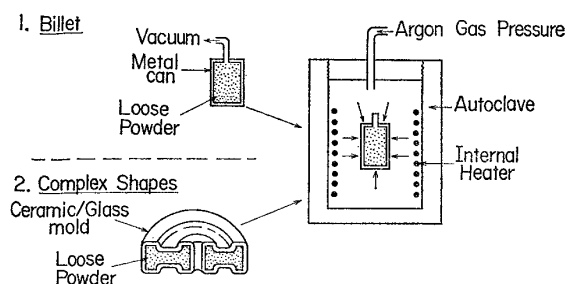


Fig. 14. Schematic illustration of the HIP consolidation process for prealloyed powders.

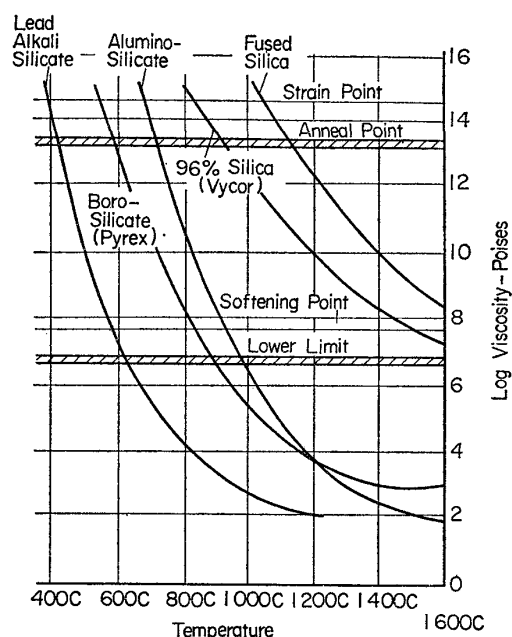


Fig. 15. Temperature viscosity curves for several types of glass.

者の方が短時間引張強さに劣るが、クリープ破断強さにはまさると報告している。また MORRIS ら⁴⁰⁾によれば、Astroloy について、HIP および熱間押しによる consolidation 材と VAR 溶解材を、それぞれ円板状に鍛造して比較した結果では、前 2 者はいずれも引張強さおよびクリープ破断強さが、VAR 材と同等またはそれを上まわる特性を示した。ただし低サイクル疲れ強さでは、HIP 材は VAR 材にはまさるが、熱間押し材に比べるとかなり劣るとされている。

これらに対し HIP により例えばディスクのような複雑な形状を得る方法としては、HAVEEL⁴¹⁾⁴²⁾は Fig. 14 に示されているガラス質容器 (vitreous container) に粉末を充填、排気後シールした後 HIP 加工することにより、種々の形状のものが得られることを述べ、このガラス剤として、たとえば Udimet 700 のような Ni 基合金の HIP の場合には、Vycor と称する 96% SiO₂ (-3% B₂O₃-その他酸化物) が最適であるとしている。各種のガラス剤の粘度-温度曲線の比較は Fig. 15⁴²⁾ に

示すとおりで、焼結する材料に必要な焼結温度に従って選択される。

このような方法によるディスクの製造は、最初はまだ HIP により粗形状 (preform) を作った後さらにこれを仕上鍛造すること³⁸⁾³⁷⁾にはじまり、最近の研究では near net shape のものを直接製造する^{37)43)~46)}に至っている。またその際に使用するコンテナ材もガラス剤のほか、金属缶 (例えば 26-1 ステンレス鋼⁴⁴⁾, IN 744⁵⁰⁾ または冷間成型後焼結した鉄粉材³⁷⁾あるいはセラミック材³⁷⁾⁴³⁾⁴⁴⁾などが用いられている。

耐熱合金の粉末冶金材でしばしば問題となるのは、prior powder particle boundary (PPB) における MC 型炭化物フィルム³⁵⁾の生成である。この現象は細かく分散した粒状 MC 炭化物が consolidation 時の加熱によって一旦固溶し、粉末粒子の表面にフィルム状に再析出することによるものである。この炭化物フィルムは熱間押しによる consolidation の場合は破碎されやすいが、HIP 法の場合は消失しにくく、これが残存すると結晶粒も成長せず、鍛造性を害し、機械的性質を劣化する。このような PPB は IN 100, Astroloy などのような TiC を生成しやすい合金に生じやすい。この PPB の影響を防止するためには、それらの合金の C, Cr 量などを低めにする方法がとられている⁴³⁾⁴⁶⁾。また C 量を低くした APK 1 と称する耐熱合金も粉末冶金用に開発されている⁴⁵⁾。その他合金に、より安定な炭化物を生成する Nb, Ta, Hf などを添加することも有効であり³⁵⁾、また特殊な低温焼結処理によって防止できるとされている⁴⁷⁾。

さらに HIP により直接 near net 品を製造する有効な手法として、粉末に対する thermoplastic processing (T/P 法) なる方法が開発されている^{45)48)~50)}。この T/P 法は次のように行なわれる⁵⁰⁾。アトマイズ法その他で製造された粉末をあらかじめ冷間で歪みを与えた後に焼結する方法で、Attritor mill, ball mill および roll が用いられる。それらによつて前処理された粉末を缶に入れて成型した場合の高温硬さの変化は Fig. 16 に示すとおりで、760°C を越えるとアトマイズ粉と比べて軟化が大きく、それだけ HIP の温度も低くすることができ、また成型圧力も少なくすむことになる。再結晶後の結晶粒は Attritor 処理のものが最も微細であり、ロール処理品はそれに次いでいる。また処理後における O, N の pick up は Attritor 処理が最も大きく、ロール処理の場合はきわめて少ない。またこのような前処理を行なうと、アトマイズ粉の粉末粒度が大きくて焼結に不適なものも、細粉化でき、粉末の歩留を向上するなどの利点を有する。上記のような各処理法の比較の結果、アトマイズ粉を vertical-feed rolling mill を通過させる方法が工業的に推奨されている。この方法によると球形のアトマイズ粉は細かい円板状に冷間加工されることになる

Table 7. Properties of T/P processed APK 1 in various conditions.

	HIP+conventional forging	HIP+isothermal forging	As-HIP
Hip condition	Below γ' solvus	Below γ' solvus	Below γ' solvus
Forging temp. ($^{\circ}\text{C}$)	1 100	980	—
Forging speed	Up to 38 cm/sec.	0.09 cm/min.	—
650 $^{\circ}\text{C}$ Tensile 0.2% PS (N/mm 2)	1 132	1 097	1 080
Tensile strength (N/mm 2)	1 394	1 390	1 376
El (%)	17.4	14.3	13.0
R of A (%)	15.3	16.3	20.5
Notched TS (N/mm 2)	1 676	—	1 700
N/P Ratio	1.20	—	1.24

Heat treatment : 4h 1 080 $^{\circ}\text{C}$ +OQ/24h 650 $^{\circ}\text{C}$ +AC/8h 760 $^{\circ}\text{C}$ +AC.

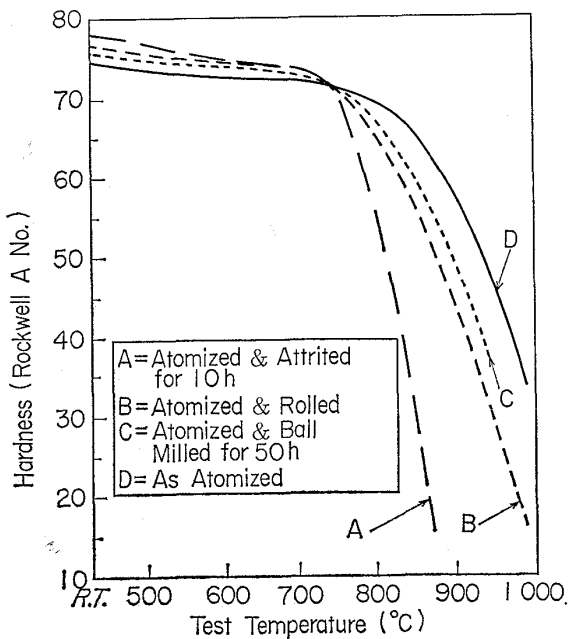


Fig. 16. Effect of temperature on hardness (R_A) of consolidated IN100 powder prepared by various techniques.

が、再結晶後の微細な結晶粒度を得るためには、厚さ減少率 40% 以上が必要とされている。

T/P 法による前処理を施した粉末は熱間押し出し性、HIP 後の鍛造性を著しく改善する⁵⁰⁾がとくに HIP による near net 品の製造にはきわめて有効である⁴⁵⁾⁵⁰⁾。IN 792 について TP 処理+HIP 材は熱間押し出し材と比べて短時間引張性質、クリーブ破断性質のいずれにもほとんど差がないことが報告されている⁵⁰⁾。また T/P 処理した APK 1 の場合、Table 7⁴⁵⁾ に示すように As-HIP 材は HIP 後鍛造した材料と比べて、650 $^{\circ}\text{C}$ における短

時間引張性質はほぼ同等であるとされている。このようにして HIP のままの near net 品の製造は大きく進展したと見られる。

4.4 酸化物分散強化 (ODS) 合金

Ni 基耐熱合金の耐用温度には限界があるが、それ以上の高温でクリーブ特性のすぐれたものとして、分散強化 (dispersion strengthening) 合金が注目されてから久しい。分散粒子としては酸化物が主であり、この中で最も有名なものに、化学的共沈法によつて Ni の生地に ThO_2 を微細に分散させた TDNi^{51)~53)}がある。この合金はほぼ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上で一般の耐熱合金よりクリーブ破断特性にすぐれ、1300 $^{\circ}\text{C}$ に至るまで高温強さの低下は少ない。ただしこの合金の欠点は低温側での強度の低いこと、高温での靱性、酸化抵抗などの低いことである。酸化抵抗を高めた TD NiCr (Ni-20Cr-2ThO $_2$)、TD NiCrAl (Ni-16Cr-4Al-2ThO $_2$) など開発されている⁵⁴⁾が、TD Ni と比べて高温強さが低い。このような点から、TD Ni 系は航空エンジンのタービン・ペーンに一部用いられたに過ぎない。

TDNi 系合金の高温強さをさらに高める方法として、WILCOX ら⁵⁵⁾は熱間押し出しと TMP の組合せによる方法を報告している。すなわち熱間押し出し後 200 $^{\circ}\text{C}$ に予熱し、冷間引抜きまたはスエージングを行ない、さらに最終焼なましを施すことによつて、縦方向に伸びた結晶組織を得ている。このような組織では、Fig. 17 に示すとおり、結晶粒の縦横比 L/l (grain aspect ratio: GAR) の増大とともに、高温における耐力、クリーブ破断強さなどが向上している。

またこれとは別に、ALLEN⁵⁶⁾は ZAP (Zone Aligned Polycrystals) 法によつて、TDNiCr, TDNiCrAlY, ODSFeCrAlY など、この種合金の熱間押し出し材に、Fig.

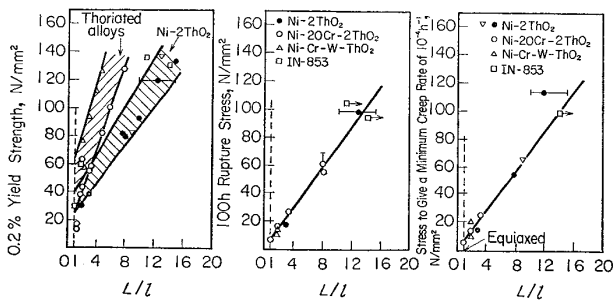


Fig. 17. Effect of grain aspect ratio, L/l , in dispersion strengthened nickel alloys on strength properties at 1093°C.

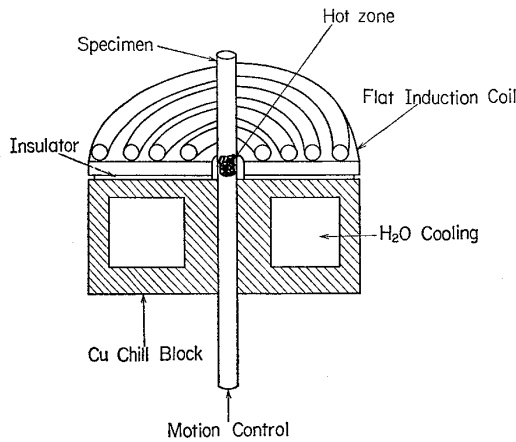


Fig. 18. ZAP process.

18 に示すような帯域加熱を行なうことにより，方向性のある再結晶組織または単結晶組織を得て，クリープ破断特性を向上させ得ることを報告している．この場合，ZAP rate はできるだけ低くすることが望ましい．SHILLING⁵⁷⁾ は Fe-25Cr-4Al-1Y 合金の球状アトマイズ粉を，Attritor mill で flake 状にして比表面積を増すことにより，表面酸化を促進させて $3Y_2O_3-5Al_2O_3$ と trace の Al_2O_3 を分散させた合金を得た．これを熱間押出し後 isothermal annealing または上記 ZAP 法によつて方向性再結晶組織とすることにより，すぐれたクリープ破断特性のものを得ている．

4.5 Mechanical Alloying Process

TDNi 系合金は前述のように，ほぼ 1000°C 以上ですぐれた高温強さを示すが，より低温側での高温強さが低く，またその系のうちとくに高温強さにすぐれている Cr, Al などを含まぬ TDNi は耐高温腐食性に劣っている．これらの欠点を克服するために，耐熱合金を生地として，これに酸化物を分散させる方法が種々試みられてきたが，それらの中で最も注目すべきものに mechanical alloying process^{58)~60)}がある．この方法による合金の場合，TD-Ni 系合金では，分散酸化物として放射性のある ThO_2 を用いているのに対し，その危険性のない Y_2O_3 を使用していることも特長の一つである．

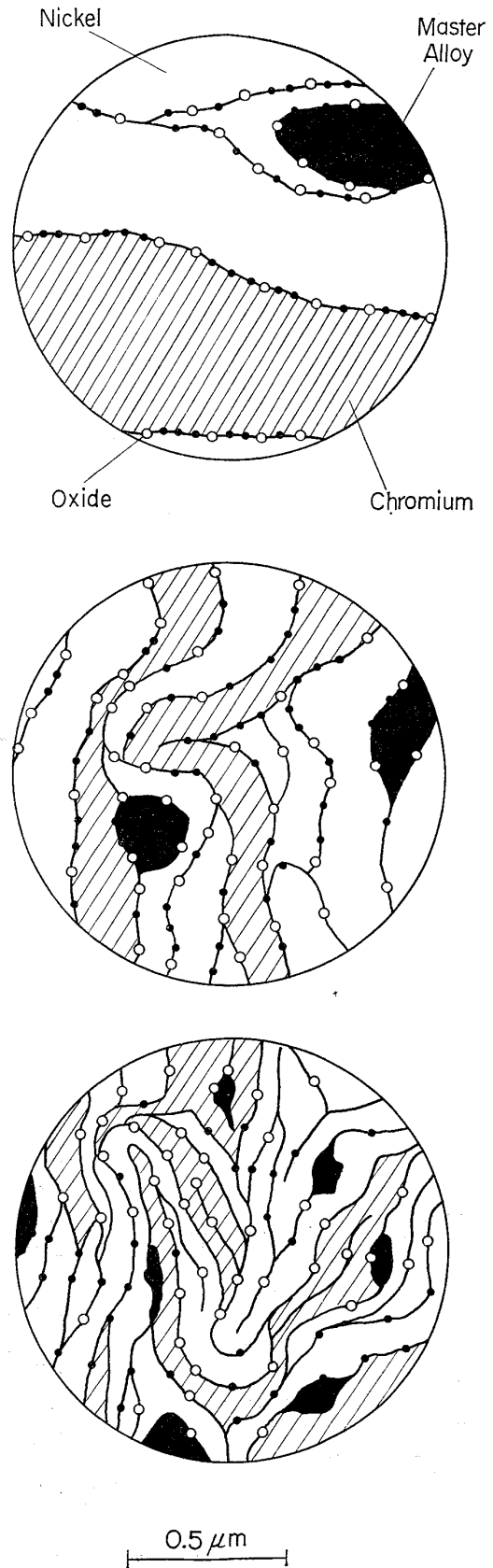


Fig. 19. Establishment of an oxide dispersion in mechanically alloyed superalloy powder after a) 1h, b) 4h and c) 20h.

Mechanical alloying process は概要次のとおりである⁵⁸⁾³⁵⁾。まず原料としてカーボニル・ニッケル粉 (4~7 μ)、金属クロム粉 (-200 メッシュ)、 Y_2O_3 粉 (100~500 \AA)、Ni-Al-Ti 母合金粉 (-200 メッシュ) および 0.6 cm 以上のニッケル・ペレットなどが使用される。これらの混合粉が、例えば Attritor grinding mill のような高エネルギー・ボールミルの水冷タンク中にボールとともに装入され、乾燥のまま、大気を含む密閉状態で、インペラーの回転により、混合粉砕される。この過程で、金属粉はボールとの衝突によつて塑性変形し、変形が進むと表面の汚染被膜が破壊されて、清浄な表面層が露出する。このような表面層が出来ると金属粉同志の冷間接合 (cold-welds) を生ずる。また同時に他の塑性変形に耐えられぬ粉末では粉砕がはじまる。この冷間接合と粉砕との繰返しによつて、最も軟かいニッケル粉がバインダーの役割をしてマトリックスとなり、クロム粉は flake 状、Ni-Al-Ti 母合金は等軸晶の細粒となつて、ニッケル・マトリックス中に入り、 Y_2O_3 もそれらの複合粒子中に包み込まれて、時間の経過とともに酸化物の分散は均一となる。それらの過程は Fig. 19 に示すとおりで、20 h の粉砕により、 Y_2O_3 の分散する間隔はほぼ 0.5 μ となり、これは酸化物粒子の大きさと、容積比から求められる計算値とほぼ一致する。

このようにして出来た複合粒子を (45 メッシュ以上の粗粒は篩分けされた後) 真空缶中に入れ、適当な温度で押出比 12:1 以上の熱間押し加工を行ない、粗粒化熱処理を施すと、縦方向に伸びた結晶組織のものが得られる。

Mechanical alloying process の初期に開発された IN 853, 後に Inconel MA 753 と名付けられた合金は Nimonic 80A に 1.3% Y_2O_3 を分散させた合金で、Fig. 20⁶¹⁾ に示すように、低温側では Nimonic 80A に匹敵、高温側では TD-Ni を上まわるクリープ破断強さを

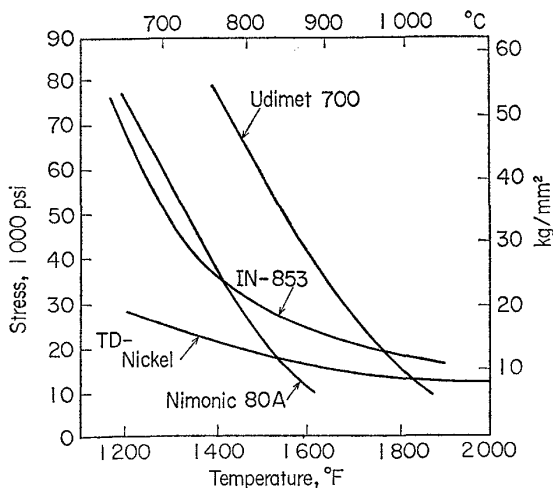


Fig. 20. A 100h rupture stress for Nimonic 80A, Udimet 700, TD Nickel and IN853.

を有する。また耐高温腐食性も Nimonic 80A と比べて同等以上である⁶²⁾。また Inconel MA 754³⁵⁾⁶⁰⁾ も開発されているが、その後開発された Inconel MA 755E (0.05C-15Cr-4.5Al-3Ti-2.5Ta-3.5Mo-5.5W-0.15Zr-0.01B-1.0 Y_2O_3 -Ni)³⁵⁾ のクリープ破断強さは、鋳造合金で高温強さのすぐれた IN792 と比べて、中温の 800 $^{\circ}C$ でほぼ匹敵し、より高温になるに従つてはるかに上まわっている。同様にして IN738 に 1.5% Y_2O_3 を分散させた合金も研究されている⁶³⁾、Ni 基とは別に Fe 基合金においても、mechanical alloying による Incoloy MA 956E (20Cr-4.5Al-0.5Ti-0.5 Y_2O_3) と称する合金も開発されている³⁵⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾。

これらの合金は前述のように押し加工後熱処理を施して使用されるが、その場合の 2 次再結晶粒の縦横比はクリープ破断強さその他の高温強さに影響を及ぼす。すなわち BENJAMIN ら⁶⁶⁾ は縦横比 5 まではクリープ破断強さを急激に増大するとしている。また CAIRNS ら⁶⁷⁾ は TD Ni の項で述べた ZAP 法と類似の moving zone heat treatment (zone annealing) を mechanical alloying 材の押し棒材に施し、熱間押し直後の超微粒組織を、縦方向に伸びた粗大な 2 次再結晶組織としている。その結果結晶粒の縦横比の増大とともにクリープ破断強さを向上して、特に新合金 15Cr-4.5Al-2.0Ti-4.0W-3.5Mo-2.0Ta-0.15Zr-0.01B-1.1 Y_2O_3 -Ni 合金でクリープ破断特性のきわめてすぐれたものを得ている。同様にして GLASGOW⁶⁸⁾ は、鋳造合金 WAZ-20 を modify した WAZ D (17W) (17W-7Al-4.5Fe-1Zr-0.015B-1.1 Y_2O_3 -Ni) 合金の mechanical alloying-押し材を温度勾配をつけた炉中で連続熱処理して、縦長粗粒の結晶組織を得て、Fig. 21 のとおり、CAIRNS ら⁶⁷⁾ の上記新合金の縦長結晶のものとともに、他の鋳造合金、共晶合金と比べて、一定のクリープ破断強さを基準にした場合の耐用温度の高いことを示している。

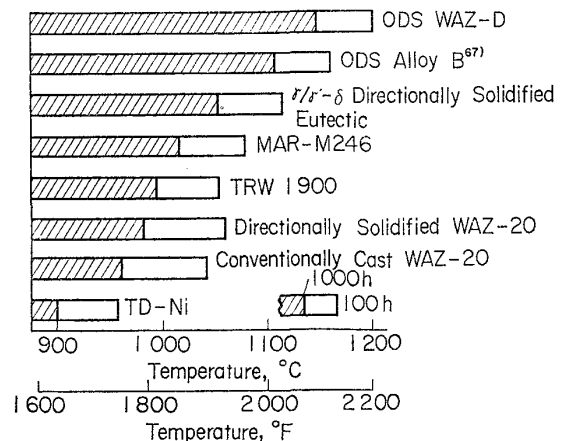


Fig. 21. Temperature to produce rupture at 103 MPa (15KSI) in 100 and 1000h for advanced and conventional alloys.

Ni 基合金を主とする，これらの mechanical alloying 材は，とくに耐熱疲労性にすぐれており，まず航空エンジンのタービン・ペーン材料に実用されつつある。

5. 精密鑄造技術の進歩

耐熱合金のロストワックス法精密鑄造は古くから行なわれてきた。とくにジェットエンジンのタービン動翼において，その耐用温度を高めるために，Ti, Al 含量を高めた Ni 基鑄造合金が多用されるようになり，さらに空冷動翼を採用することによつて，タービン入口温度を一段と高めることが可能になるなどの点から，精密鑄造動翼がその主流となるに及んで，鑄造法において目覚しい進歩を遂げた。

その主なものについて説明する。

5.1 一方向凝固 (Directional Solidification : DS) 法

通常の精密動静翼の組織は等軸晶である。一般に等軸晶材の高温クリープ，高温疲れ，熱疲れなどによる破壊は主応力軸に直角な粒界クラックを通じて進行する。このような粒界をなくし，応力方向に柱状晶を成長させる精密鑄造法すなわち directional solidification (DS) process が開発され，またさらにすべての粒界を除去した単結晶の動静翼も製造可能となつた^{(69)~(75)}。これらの諸研究においては MAR-M200, IN100 などの合金について，普通鑄造のものとは比べて，DS 組織さらには単結晶のものではクリープ破断寿命が著しく向上し，破断伸びも後二者がはるかにすぐれていることが明らかにされた。これらの結晶方位は面心立方晶などの立方格子のデンドライトの優先成長方位である [100] 方向となる。

LEVERANT ら⁽⁷⁶⁾ の MAR-M200 についての研究結果によると，高温の低サイクル疲れ (LCF) に対しても DS および単結晶組織のものは普通鑄造のものとは比べて，すぐれた寿命を示し，また GELL ら⁽⁷⁷⁾ によれば DS 組織の MAR-M200 および IN100 合金は 316~1038 °C の間での加熱冷却の繰返しによる熱疲れで，普通鑄物と比べてきわめてすぐれた寿命を示した。実用エンジンテストの結果でも，動翼の寿命が向上，静翼の変形も減少したことが報告されている⁽⁷⁶⁾。

単結晶翼は現状では未だあまり実用されていないので，ここでは主として一方向凝固翼の製造法の進歩の経過について説明する。一方向凝固生成の条件としては注湯後も鑄型を溶解温度以上に保ち，柱状晶凝固界面の温度勾配を急激にし，熱流を一方向に制御することが必要である。

そのよう条件を満すものの一つとして，チル板状に設置した肉厚勾配を有する発熱鑄型を用いる方法⁽⁷⁵⁾があるが，広くは用いられていない。通常行なわれる方法を列記すると次のとおりである。

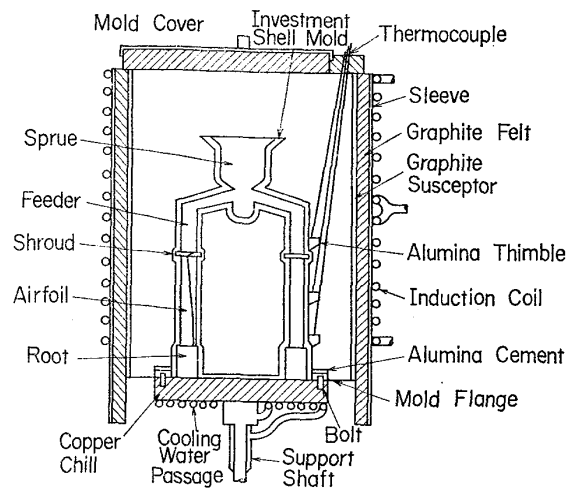


Fig. 22. Power down directional solidification process.

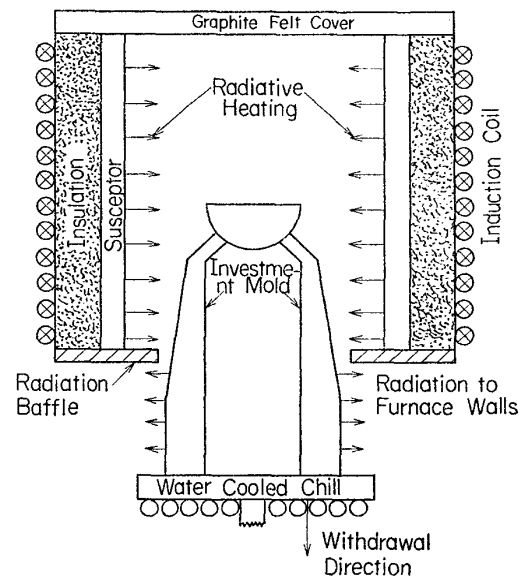


Fig. 23. High-solidification rate production withdrawal technique for directional solidification.

(1) Power Down (PD) 法

特にタービン動翼に用いられる Ni 基耐熱合金は VIM 炉で溶解注湯されるが，PD 炉では真空炉内に Fig. 22⁽⁷⁵⁾ に示すような，高周波コイルで加熱される鑄型を設置する。鑄型の底部には図に示すようなチル板が付けられている。高周波コイルは 2 段になつており，鑄型が十分に加熱されて，鑄型上部の温度が合金の融点のほぼ 100°C 以上に達した後注湯する。鑄物底部はチル板により冷却され急激に固相となり，その後下部コイルの出力を停止して，急激な温度勾配を生じさせ，さらに上部コイルの出力を徐々に低下させて凝固を進行させるものである。この方法によると一工程に要する時間が長く，また長尺の翼材を一方向に凝固させることは困難である。チル板の形を一部変えて鑄物一個のみの結晶核を生成すること

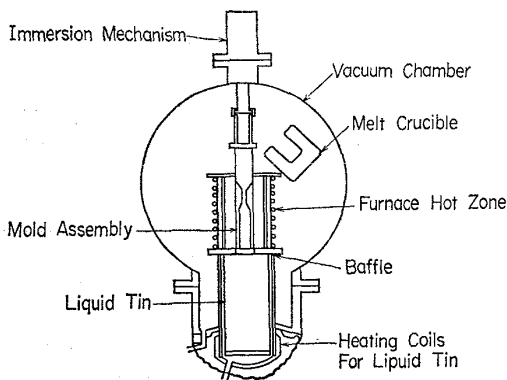


Fig. 24. LMC directional solidification process.

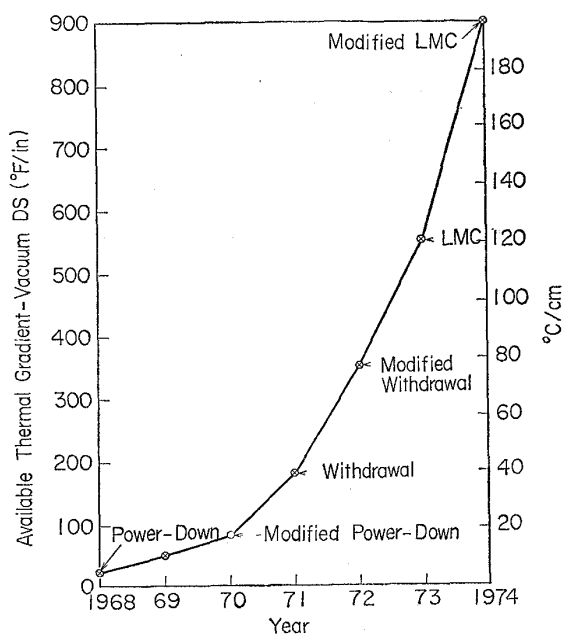


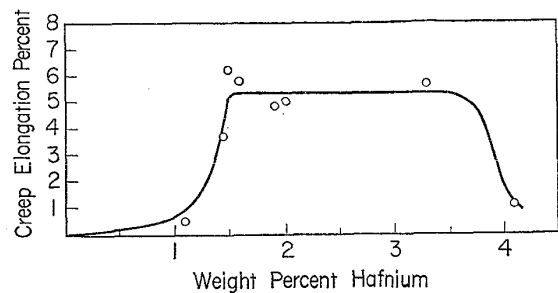
Fig. 25. Historical trend for thermal gradient associated with directional solidification.

により単結晶翼を作ることできるが、作業能率はさらに低下する。

(2) 高速凝固 (High-solidification rate : HRS) 法
現在一般に用いられているのは、Fig. 23⁷⁸⁾ に示す高速凝固 (HRS) 法である。この場合鋳型およびチル板は駆動装置により加熱炉外に引出され、炉外に出た鋳型面からの放熱も加わって、チル板からだけの熱吸収に頼る PD 法と比べて、凝固後半でも急激な温度勾配を保てるので、長尺の DS 翼の製造も可能となり、凝固速度も比較的大きくできるので生産性も向上する。鋳型引出し (withdrawal) 法ともいわれる。

(3) Liquid Metal Cooling (LMC) 法

上記のような方法を採用しても、普通鋳物と比べて作業時間は高くなり、コストも非常に高くなる。それに対し、さらに温度勾配を高め、凝固速度を高める方法の一つに LMC 法がある。その概要は Fig. 24⁷⁹⁾ に示すとおりで、鋳型を加熱炉外に引出すと同時に、錫のような

Fig. 26. Effect of hafnium on the 1400°F-100hksi (760°C-70.3kg/mm²) transverse creep elongation.

低融点溶融金属中に装入する方法である。これにより固液界面の温度勾配を著しく増大するとともに、横方向の温度勾配が減少して凝固界面が平坦に進行する。

Fig. 25⁷⁹⁾ は手法の進歩にともなう、温度勾配上昇の年次的な経過を示している。

5.2 Hf 添加による靱性の向上

Ni 基鋳造合金に Hf を添加することにより靱性を著しく向上することが見出され^{80)~82)}、各種合金に Hf 添加が行なわれている。この Hf 添加は等軸晶鋳物でもクリープ破断伸びを向上するが⁸³⁾、DS 材の欠点である横方向の靱性向上にも有効である。すなわち DuHL ら⁸⁴⁾ は Fig. 26 に示すように、一方向凝固させた MAR-M200 合金に約 1.5~3.5% の Hf を添加することにより、横方向のクリープ破断伸びが著しく改善されることを明らかにしている。

5.3 HIP (Hot Isostatic Pressure) 処理

精密鋳造品における microshrinkage あるいは hot tear の発生は鋳造品の性能劣化の点できわめて重要な問題である。WASIELSKI ら⁸⁵⁾ は IN 738, IN 792, René 77 などの合金の精密鋳造品をオートクレーブ中に入れ、高温静水圧 (hot isostatic pressure) を加えることにより、鋳物内部および表面の欠陥を除去することに成功した。不活性ガス (アルゴンまたはヘリウム) を用い、1090~1200°C、圧力 3.5~14 kg/mm²、時間 1~10h で HIP 処理したものは、鋳造のままのものに比べて著しく void を減少する。また表面に開口した欠陥がある場合は、加圧によつて口を拡げられることもあるが、鉄の canning、ニッケルめつき、Pyrex 硝子被覆などの処理によつて、表面の欠陥も加圧除去できるし、またそのような被膜処理によつて、加圧ガス中の不純物酸素、窒素などによる汚染も防止できる。それらの成果では、Table 8 に示すように、鋳造スラブにおけるクリープ破断寿命および破断靱性、鋳造タービン・パケット (タービン動翼) についての引張り強さ、伸び、絞りのいずれにおいても HIP は鋳造のままのものに比べて、レベルが向上している。また特に低サイクル疲れ強さも HIP 品では著しく向上すると報告されている。

Table 8. Effect of porosity closure on rupture and room temperature tensile properties of IN 738

Condition	% Void closure	Temp./Stress		Life (h)	%El	%RA
As-Cast Slab	0%	1800°F(982°C)/22KSI		19±8	11.8	20
HIP'ed Slab	80~90%	(15.5 kg/mm ²)		39±20	14.0	21
HIP'ed Slab	95~100%	"		54±10	20.5	26
	% Void closure	UTS KSI(kg/mm ²)	0.2%YS KSI(kg/mm ²)	0.02%YS KSI(kg/mm ²)	%El	%RA
As-Cast Bucket	0%	111 (78.0)	106 (74.5)	93 (65.4)	3.3	5.0
HIP'ed Bucket	80~90%	126 (88.6)	106 (74.5)	94 (66.1)	5.3	11.0
HIP'ed Bucket	95~100%	144 (101.3)	111 (78.0)	98 (68.9)	9.5	14.0

BAILEY ら⁸⁶⁾も HIP による鑄造品の稠密化の検討を行ない，機械的性質，電解加工性，溶接性などの改善について報告している。

5.4 共晶合金 (Eutectic) の一方向凝固

前述のようにタービン動静翼に対する Ni 基鑄造合金の一方向凝固法の利用が広まりつつあるが，さらに将来の方向として，共晶合金の一方向凝固の研究が盛んになつてきている。

この型の合金としては，Ni-Ni₃Nb(δ)^{87)~89)}，Ni-Ni₂Ti(η)⁹⁰⁾，Ni₃Nb(δ)-Ni₃Al(γ')⁹¹⁾など Ni と Ni を含む金属間化合物との共晶， γ' 相を析出させた Ni 基 γ 相合金と Ni₃Nb(δ) との共晶 $\gamma/\gamma'-\delta$ ⁹²⁾⁹³⁾，同じく γ/γ' 合金と α 相 (Mo, W, Cr など) との共晶⁹⁴⁾⁹⁵⁾ ならびに γ/γ' 合金と TaC^{96)~98)}，Co 基 γ 相合金と TaC との共晶⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾，(Co, Cr)-(Cr, Co)₇C₃ 系共晶^{101)~103)}などの合金が開発されている。これら一方向共晶合金は，通常の一方向凝固鑄造合金と比べて，より高温でのクリープ破断強さにすぐれている。その一例として， $\gamma/\gamma'-\delta$ 合金の耐用温度を他合金と比較したものは，既に Fig. 21 に示した。また Fig. 5 では将来のジェットエンジン材料に，共晶合金の進出が予測されている。しかしこれら合金の耐高温腐食性，横方向の靱性，耐熱疲れ性および生産性などに今後改善すべき点が多く残されている¹⁰⁴⁾。

6. む す び

以上述べてきたように，耐熱鋼，耐熱合金の製造技術については，とくに Ni 基合金を主とするジェットエンジン，ガスタービン材料における進歩が目覚ましい。わが国においては航空工業の規模の小さいこともあつて，各国におけるこれらの進歩に追従するの止むなきに至つているが，通産省ムーンライト計画による高効率ガスタービンの研究もようやく軌道に乗りつつあり，この分野における今後の発展に期待したい。

文 献

- 1) R. S. CREMISIO and H. J. McQUEEN: MCIC 72, 10 (Sep. 1972), G
- 2) J. M. SACCOMANO, R. J. CHOLET, and J. D. ELLIS: Proc. Elec. Fce. Conf., 26 (1968), p. 119
- 3) R. R. IRVING: Iron Age, (1971) Nov. 11, p. 61
- 4) F. N. DARMARA, J. S. HUNTINGTON and E. S. MACHLIN: JISI, 191 (1959), p. 266
- 5) W. PETER and H. SPITZEL: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 76
- 6) F. N. DARMARA: J. Metals, 19 (1967) 12, p. 42
- 7) W. B. AUFDERHAAR: Met. Prog., 93 (1968) 6, p. 135
- 8) D. R. WOOD and R. M. COOK: Metallurgia, 67 (1963) 3, p. 109
- 9) H. C. CHILD and G. E. OLDFIELD: Iron & Steel Inst. Spec. Rept. No. 77 (1963), p. 73
- 10) W. PETER and H. SPITZEL: Stahl. u. Eisen., 86 (1966), p. 1383
- 11) F. M. RICHMOND: ASME Paper No. 66-GT-113 (1966)
- 12) Steel (1967) Jul. 31, p. 39
- 13) H. J. KLEIN and J. W. PRIDGEON: MCIC 72-10 (1972) B
- 14) D. R. GARVEY: J. Inst. Metals, 101 (1973), p. 9
- 15) J. O. WARD and R. C. HAMBLETON: Proc. Conf. Electroslag Refining, The Iron & Steel Inst., U. K., (Jan., 1973)
- 16) C. F. ELIOTT, D. C. EVANS, R. L. KENNEDY, and C. R. MANNING: Metals Eng. Quart., 10 (1970) 2, p. 46
- 17) T. N. KELLEY, D. A. JUNKER and R. C. H. CHEN: 3rd Int. Symp. on ESR, (1971), p. 125
- 18) E. W. KELLEY: Tech. Rep. AFML-TR-69-114 (1969)
- 19) J. W. PRIDGEON, M. L. POCHON, R. T. GROSS, and V. SHARMA: Trans. Vac. Met.

- Conf. (1968), p. 525
- 20) H. J. KLEIN, W. V. VENAL, and K. L. LOVE: Proc. 3rd Intern. Symp. Superalloys, U. S. A., (Sep., 1976), p. 55
 - 21) L. P. JAHNKE: J. Metals, 25 (1973) 4, p. 15
 - 22) W. R. REHRER, D. R. MUZYKA, and G. B. HEYDT: J. Metals, 22 (1970) 2, p. 32
 - 23) B. H. KEAR, J. M. OBLAK, and W. A. OWCZARSKI: J. Metals, 24 (1972) 6, p. 25
 - 24) R. K. HOTZLER, R. J. MACIAG, G. J. FISCHER and E. TROC: Met. Trans., 1 (1970), p. 963
 - 25) J. M. OBLAK, and W. A. OWCZARSKI: Met. Trans., 3 (1972), p. 617
 - 26) R. E. BAILEY: MCIC-72-10 (1972), J
 - 27) W. H. COUTS, Jr., and J. E. COYNE: *ibid.*, K
 - 28) W. B. KENT: *ibid.*, M
 - 29) A. E. MARSH, T. MARRISON: Proc. Int. Conf. Forging & Properties of Aerospace Mat., U. K., (Jan. 1977), p. 308
 - 30) J. B. MOORE, J. TEQUESTA, and R. L. ATHEY: U. S. Pat. 3 519 503 (Jul. 7, 1970)
 - 31) R. L. ATHEY, and J. B. MOORE: U. S. Pat. 3 698 219 (Oct. 17, 1972)
 - 32) E. C. BROWN, R. C. BOETTNER, and D. L. RUCKLE: MCIC-72-10 (1972), L
 - 33) A. S. BUFFERD and P. U. GAMMESON: Met. Prog., 99 (1971) 4, p. 68
 - 34) G. H. GESSINGER and M. J. BOMFORCE: Int. Metallurgical Rev. 19 (1974), p. 51
 - 35) J. S. BENJAMIN and J. M. LARSON: J. Aircraft 14 (1977), p. 613
 - 36) H. A. JOHNSON: Proc. Int. Powd. Met. Conf., U. S. A., (1975), p. 223
 - 37) M. M. ALLEN, R. L. ATHEY and J. B. MOORE: *ibid.*, 243
 - 38) J. F. BARKER, and E. H. VAN DER MOLEN: MCIC-72-10 (1972), AA
 - 39) T. A. GORECKI and G. I. FRIEDMAN: Metals Eng., Quart. 12 (1972) Feb., p. 32
 - 40) C. A. MORRIS and J. W. SMYTHE: MCIC-72-10 (1972), V
 - 41) C. J. HAVEL: Brit. Pat. 1 190 123 (Jul. 9, 1968)
 - 42) C. J. HAVEL: SAE Aut. Eng. Cong., U. S. A (Jan., 1972), 720, 183
 - 43) J. L. BARTOS and P. S. MATHUR: Proc. 3rd Int. Symp. Superalloys, U. S. A., (Sep., 1976), p. 495
 - 44) J. N. FLECK, V. K. CHANDHOK, and L. P. CLARK: *ibid.*, 509
 - 45) G. J. LEWIS, D. M. PARKIN, and F. A. THOMPSON: Proc. Int. Conf. Forging & Properties of Aerosp. Mat., U. K. (Jan. 1977) p. 399
 - 46) M. J. BLACKBURN and R. A. SPRAGUE: *ibid.* 350
 - 47) J. M. LARSON: Met. Trans., 7A (1976), p. 1097
 - 48) T. E. VOLIN, J. S. BENJAMIN, J. M. LARSON, and R. L. CAIRNS: US Pat. 3 865 575 (Feb. 11 1975)
 - 49) T. E. VOLIN, J. S. BENJAMIN, J. M. LARSON, and R. L. CAIRNS: US Pat. 3,930,841 (Jan. 6, 1976)
 - 50) J. M. LARSON, F. A. THOMPSON, and R. C. GIBSON: Proc. 3rd. Int. Symp. Superalloys, U. S. A., (Sep. 1976), p. 483
 - 51) T. K. REDDEN and J. F. BARKER: Met. Prog., 87 (1965) 1, p. 107
 - 52) H. KEE: Product Eng., (Aug. 20, 1962), p. 58
 - 53) F. J. ANDERS, G. B. ALEXANDER, and W. S. WARTEL: Met. Prog., 82 (1962), 6, p. 88
 - 54) B. A. WILCOX and A. H. CLAUER: "The Super Alloys", John Wiley & Sons N. Y., (1972), p. 197
 - 55) B. A. WILCOX and A. H. CLAUER: Acta Met., 20 (1972), p. 743
 - 56) R. E. ALLEN: MCIC 72-10 (1972), X
 - 57) W. F. SHILLING: Proc. 3rd Int. Symp. Superalloys, U. S. A., (Sep. 1976), p. 373
 - 58) J. S. BENJAMIN: Met. Trans., 1 (1970), p. 2943
 - 59) J. S. BENJAMIN and T. E. VOLIN: Met. Trans., 5 (1974), p. 1929
 - 60) J. S. BENJAMIN and J. P. MORSE: ASM Pre-Congress Seminar, U. S. A., (Oct. 1974)
 - 61) J. S. BENJAMIN and R. I. CAIRNS: Proc. Int. Powd. Met. Conf., U. S. A., (Jul., 1970)
 - 62) Huntington Alloys: Inconel MA 753
 - 63) G. H. GESSINGER: Met. Trans., 7A (1976), p. 1203
 - 64) J. J. FISCHER, I. ASTLEY, and J. P. MORES: Proc. 3rd Int. Symp. Superalloys, U. S. A., (Sep. 1976), p. 361
 - 65) J. D. WHITTENBERGER: Met. Trans., 9A (1978), p. 101
 - 66) J. S. BENJAMIN and M. J. BOMFORD: Met. Trans., 5 (1974), p. 615
 - 67) R. L. CAIRNS, L. R. CURWICK, and J. B. BENJAMIN: Met. Trans., 6A (1975), p. 179
 - 68) T. K. GLASGOW: Proc. 3rd Int. Symp. Superalloys, U. S. A., (Sep., 1976), p. 361
 - 69) F. L. VER SNYDER, R. W. GUARD: Trans. ASM, 52 (1960), p. 485
 - 70) B. J. PEARCEY, B. H. KEAR, and R. W. SMASHEY: Trans. ASM, 60 (1967), p. 634
 - 71) B. J. PEARCEY and F. L. VER SNYDER: Met. Prog., 90 (1966) 5, p. 65
 - 72) F. L. VER SNYDER and B. J. PEARCEY: SAE Journal 74 (1966) 8, p. 36
 - 73) B. J. PEARCEY and B. E. TERKELSON: Trans.

- AIME, 239 (1967), p. 1143
- 74) B. H. KEAR and B. J. PEARCEY: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1209
- 75) F. L. VER SNYDER and M. E. SHANK: Mat. Sci. Eng., 6 (1970), p. 213
- 76) G. R. LEVERANT and M. GELL: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1167
- 77) M. GELL, C. P. SULLIVAN, and F. L. VER SNYDER: Proc. 1st Army Mat. Tech. Conf., U. S. A., (Oct. 1972), p. 141
- 78) W. F. SIMMONS: MCIC-73-14 (1973), p. 47
- 79) A. F. GIAMEI and J. S. ERICKSON: Proc. 3rd Int. Symp. Saperalloys, U. S. A., (Sep., 1976) p. 455
- 80) A. W. COCHARDT: U. S. Pat. 3,005,705 (Oct. 24, 1961)
- 81) J. E. DOHERTY, B. H. KEAR, and A. F. GIAMEI: J. Metals, 23 (1971) 11, p. 59
- 82) P. S. KOTVAL, J. G. VENABLES and R. W. CALDER: Met. Trans., 3 (1972), p. 453
- 83) J. HOKIN and W. TAYLOR: 2nd World Conf. Invest Cast., W. Germany, (June, 1969)
- 84) D. N. DUHL and C. P. SULLIVAN: J. Metals, 23 (1971) 7, p. 38
- 85) G. E. WASIELEWSKI and N. R. LINDBLAD: MCIC-72-10 (1972), D
- 86) P. G. BAILEY and W. H. SCHWEIKERT: Proc. 3rd Int. Symp. Superalloys, U. S. A., (Sep., 1976), p. 451
- 87) R. T. QUINN, R. W. KRAFT and R. W. HERTZBERG: Trans. ASM, 62 (1969), p. 38
- 88) W. B. HOOBER and R. W. HERTZBERG: Met. Trans., 2 (1971), p. 1283
- 89) W. B. HOOBER and R. W. HERTZBERG: *ibid.*, 1289
- 90) K. D. SHEFFLER, R. W. HERTZBERG, and R. W. KRAFT: Trans. ASM, 62 (1969), p. 105
- 91) E. R. THOMPSON and F. D. LEMKY: *ibid.*, 140
- 92) T. D. LEVINGSTONE: J. Composites, 4 (1973), p. 70
- 93) J. E. GROSSMAN and N. F. STOLOFF: Met. Trans., 9A (1978), p. 117
- 94) F. D. LEMKEY: Proc. 3rd Int. Symp. Superalloys, U. S. A. (Sep., 1976), p. 321
- 95) M. R. JACKSON and J. L. WALTER: *ibid.*, 341
- 96) R. W. SMASHEY: U. S. Pat. 3,904,402 (Sep. 9, 1974)
- 97) D. A. WOODFORD: Met. Trans., 8A (1977), p. 639
- 98) H. BIBRING, T. KHAN, M. RABINOVITCH and J. F. STOHR: Proc. 3rd Int. Synp. Superallosg U. S. A., (Sep., 1976), p. 331
- 99) H. BIBRING, J. P. TROTTIER, M. RABINOVITCH and G. SEIBEL: Mém. Sci. Rev. Mét., 68 (1971), p. 23
- 100) J. P. TROTTIER, T. KHAN, J. F. STOHR, M. RABINOVITCH, and H. BIBRING: Cobalt (1974) Mar., 54
- 101) E. R. THOMPSON and F. D. LEMKEY: Met. Trans., 1 (1970), p. 2799
- 102) E. R. THOMPSON, D. A. KOSS and J. C. CHESNUTT: Met. Trans. 1 (1970), p. 2807
- 103) F. D. GEORGE: MCIC-72-10 (1972), U
- 104) J. C. FRECHE and G. W. AULT: Proc. 3rd Int. Symp. Superalloys, U. S. A., (Sep., 1976), p. 247