

© 1984 ISIJ

γ' 析出強化型 Ni 基合金の相分離計算による合金特性の推定

 論文

楠 克之*・山崎 道夫*・神谷 久夫*²

A Phase Decomposition-calculation of γ' -phase Precipitation Hardening Nickel-base Superalloys and Its Application to the Estimation of Alloy Properties

Katsuyuki KUSUNOKI, Michio YAMAZAKI, and Hisao KAMIYA

Synopsis :

A program to calculate both the molar fractions and compositions of γ - and γ' -phases for a given average composition of γ' -phase precipitation hardening nickel-base superalloy is developed. The main procedure of the calculation consists of the formulation of both the γ -phase composition and Al concentration of γ' -phase as functions of γ' -phase composition.

Microstructural and mechanical properties of the various commercial alloys can be well described through the parameters such as the values of average electron-vacancy number by PHACOMP, γ' fraction, and γ' -phase composition which are calculated by the above program.

1. 緒 言

最近の商用の Ni 基耐熱合金は、高温強度を増すために、 γ' (ガンマプライム) 析出相を多く含む (50% 以上) 傾向がある。このような、 γ' 相析出強化型の Ni 基合金の設計法の一つは、成分元素量を段階的に増減させていつて、特性試験を行い、結果の良好な組成のものを拾い、市販合金とするやり方である。この方法では、その合金中の種々の構成相についての情報 (合金中の γ と γ' 相の量比, γ , γ' 相の組成, 炭化物, ほう化物等の化合物相の量) は知られていない場合が多い。

一方、ある合金の平均組成のみから、そこに含まれるべき γ と γ' 相の量や各々の相の組成, 化合物相の量が計算で割り出されるなら、それらの情報から、この合金の性能を推定できることになり、効率のよい合金設計を行うことが可能になる。また、すでに性能の知られている合金については、その性能と、計算から得られた γ , γ' 相の量や組成などの組織に関する情報を対応させることによつて、より多くの知見を得ることができる。

このような、合金の平均組成から γ と γ' 相の組成を求める作業は、「相分離計算」と呼ばれ、これまでに、いくつかの方法が考え出されている¹⁾。これらの方法は、いずれも分析値から得られた γ , γ' 相の組成を基

礎データとして用いるが、大別して、DECKER²⁾, MONGEAU と WALLACE³⁾, 渡辺と九重⁴⁾らのような、 γ と γ' 相への各元素の分配比を利用するやり方と、DRESHFIELD と WALLACE⁵⁾ のような、多元状態図における γ , γ' 面を用いる方法に分けられる。つじつまの合うような結果を得るには、前者の方法ではさらに、合金組成と γ' 量の関係を表現する式が、後者では、 γ と γ' 面の tie line の方向が必要になる。

山崎らは、 γ' 相の組成を仮定し、それに平衡する γ 相の組成を求めるという合金設計法を開発し、合金開発を行つてきた⁶⁾⁷⁾。その際、 γ' 相の組成は Al に関する γ' 面の式を満足せねばならず、また、 γ' 相組成から γ 相組成を求める分配比も γ' 相組成の関数となつている。このような方法は、 γ' と γ 相の平衡関係をかなり正確に表現していると考えられるが、 γ と γ' 相から成る合金平均組成から、 γ と γ' 相への分離計算を行うには、分配比を定数として扱う方法に比較して複雑になる。本報では、このような場合の相分離計算法を開発し、その応用例 (実際の合金の特性値との対応づけ) について述べる。なお、本報の分離計算に用いる分配比、 γ' 面の Al 濃度を表す式の係数は、すべて既報⁶⁾⁷⁾のものを用いている。

昭和 58 年 8 月 24 日受付 (Received Aug. 24, 1983)

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

*² 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

2. 相分離計算の方法

ある合金の平均組成から、 γ と γ' 相の組成を計算するためには、この合金に含まれるべき炭化物とほう化物の量をあらかじめ計算し分離しておく必要がある。一般に、炭化物としては、 MC , M_6C , $M_{23}C_6$ の形のもので、ほう化物としては、 M_3B_2 , M_5B_3 の形のもので考えられるが、それぞれに消費される成分元素の量は、合金中の C , B の濃度、及び、合金の全体の平均組成が与えられれば、DECKER²⁾ の式、COLLINS と QUIGG⁸⁾、小泉⁹⁾ の結果から得られた式などから計算される。

Zr のような添加元素は、粒界を強化すると考えられているが、その γ , γ' 相への配分の仕方は知られていない。しかし、この元素の添加量は、一般に微量なので全体の組成から単純に除いておく。

このようにして、合金中から、炭化物、ほう化物を生成するために消費される元素の量及び Zr 量を除いた残りの、 $(\gamma + \gamma')$ 相のみの平均組成が決める。これを Z_i と表現すると、下に示す関係式 (1) が成立している。

$$Z_i = f X_i + (1-f) Y_i \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 i は合金中の成分元素に関する添字であり、 $i=1$ は Ni を、 $i=2$ は Al を示す。 X_i , Y_i はそれぞれ、 γ' , γ 相中の i 成分に関する濃度 (at%) であり、 f は合金中の γ' 相のモル分率を表わす。

γ' 相と γ 相の組成の相関 (分配比) は、KRIEGE ら¹⁰⁾ 及び、RESTALL と TOULSON¹¹⁾ の相の抽出実験の結果から得られた回帰式によつて、(2)式のように表現される。

$$Y_i = P_i \cdot X_i \dots \dots \dots (2)$$

分配比 P_i は γ' 相組成の関数として表現され得るので、

$$P_i \equiv P_i(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots) \dots \dots \dots (3)$$

と書かれる。(1)式は(2)及び(3)式を代入すると、

$$Z_i = \{f + (1-f) \cdot P_i\} \cdot X_i \dots \dots \dots (4)$$

と書きなおされる。方程式(4)は合金中の Ni, C, B, 及び Zr を除く成分元素の数を N とすると、 $(N+1)$ 個の未知数 (f と X_i) を含むが、式の数 N 個なので解くことができない。そこで、さらに、 γ' 相中の Al ($i=2$) と、他の元素の濃度の関係を、同じく、KRIEGE らと RESTALL と TOULSON のデータをもとにして得た、原田と山崎⁶⁾ の単純な一次回帰式、

$$X_2 = k_0 + \sum k_i \cdot X_i \dots \dots \dots (5)$$

を用いることによつて、未知数と同じ数の方程式が揃い、 f , X_i を求めることが可能となる。なお、ここで用いる基本式、(2), (3), (5)はすべて単純な回帰式で

Table 1. Values of regression coefficients P_i and k_i ⁶⁾.

Element	i	P_i	k_i
—	0	—	29.202
Al	2	$0.4104 - 0.219X_7 - 0.0212X_8 - 0.0239X_{11}$ $- 0.0551X_6$	—
Co	3	$(-0.0836 + 0.0177X_3 + 0.0209X_2$ $+ 0.0492X_7)^{-1}$	—
Cr	4	$(0.1811 + 0.0070X_3 + 0.095X_5)^{-1}$	-1.066
Ti	5	0.1017	-1.220
Ta	6	0.261	-1.006
W	7	$(0.6753)^{-1}$	-1.195
Hf*	8	0.1	—
Fe	9	0.2295	—
Mo	10	$(0.1877 + 0.1129X_{10})^{-1}$	-1.950
Nb	11	0.2145	-1.446

* values for Hf are obtained from the EPMA analysis.

あり、理論的な根拠あるいは必然性は全くない。単に計算の便宜上、つじつまの合うように用いているものである。方程式、(4), (5)に現れる係数 P_i , k_i の具体的な形を表1に示した。与えられた合金組成に対する γ' 相のモル分率 f は、(5)式を変形した式、

$$F = X_2 - (k_0 + \sum k_i X_i) \dots \dots \dots (6)$$

の値を零にするものである。適当な初期値 f^0 に対して、(4)式を解くと $F(f^0)$, $(dF/df)_{f^0}$ が計算できる。これを用いて第1近似 f^1 を次式で計算する。

$$f^0 \rightarrow f^1 = f^0 - F(f^0) / \left(\frac{dF}{df} \right)_{f^0} \dots \dots \dots (7)$$

このように逐次計算していくことにより、数回の反復で効率よく正しい値が求まる。ここで、(7)式の F , $\frac{dF}{df}$

に現れる、 X_i , $\frac{dX_i}{df}$ は、(4)式より、それぞれ、

$$X_i = Z_i / \{f + (1-f) \cdot P_i\} \dots \dots \dots (8)$$

$$\frac{dX_i}{df} = \frac{-Z_i}{\{f + (1-f) P_i\}^2} \left(1 - P_i + \frac{dP_i}{df} - f \frac{dP_i}{df} \right) \dots \dots \dots (9)$$

で表現される。定数の P_i に対しては f を仮定すると、(8), (9)式より、 X_i 及び $\frac{dX_i}{df}$ が決まる。これらの値を用いて、 X_i の関数となつている P_i についても、(3)式 (具体的には表1の諸式) より $\frac{dP_i}{df}$ も決まる。このようにして f が決まれば、(8), (2)式より、 γ' , γ 相の組成は決まる。

関数 F を f についてプロットすると、図1のようになり、経験的には、 $f=0 \sim 1$ の範囲で解が3個得られるが、このうち、不適当なものは棄てる。(普通は、3個のうち、2個の解は組成のうちに負になるものがあつたり、PHACOMP による平均電子空孔数の値に異常があつたりして、不適である)。また、図の破線のように、 $F(f)$ 曲線が上にシフトして、解の存在しない合金があるが、この場合は、曲線の極小値が0に近い場合には、極小値

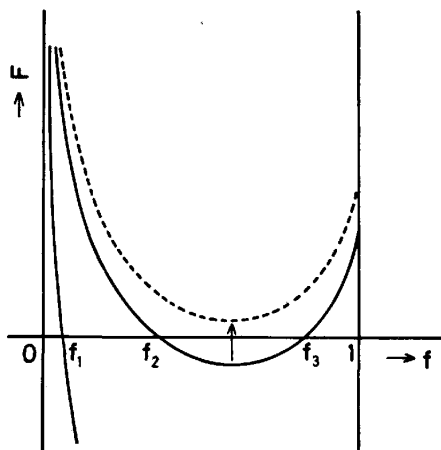


Fig. 1. Plot of F versus f .

Table 2. Chemical composition ranges of alloys used for extraction experiments by KRIEGE et al.⁹⁾, RESTALL, and TOULSON¹⁰⁾.

Element	Chemical composition range (at%)
Al	3~13
Co	0~28
Cr	7~21
Ti	1~5
Ta	0~3
W	0~4
Hf	—
Fe	0~2
Mo	0~6
Nb	0~3
C	0.3~0.8
B	0~0.3
Zr	0~0.05

を与える f を解として採用し (通常, このような場合の F の許容範囲としては, $F < 2.6$ という経験的な値を用いている), 0 から大きくはずれる場合には棄てる. ここで注意すべき点は, 式中出现してくる係数, P_i, k_i は, KRIEGE らの相抽出実験の結果を基礎データとしているので, この実験に用いた合金の組成範囲から大きくはずれているような組成の合金についての相分離計算は, うまくいかない場合があり得ること, また, たとえうまくいっても, その結果の信頼性は低いということである. (表 2 に, KRIEGE 及び RESTALL と TOULSON の用いた合金の組成範囲を示した). さらに, 相抽出実験に用いた合金の熱処理条件が, 不統一であるという問題もある. おおざっぱに言つて, ここで示した相分離計算から得られる γ' 相の量及び, γ, γ' 相の組成は, $700 \sim 800^\circ\text{C}$ での状態に相当するものと考えられる.

3. 相分離計算の応用

前項に述べた手法によつて, 任意の平均組成を持つ合金中の γ, γ' 相の組成, γ' 相の量が相分離計算から求められるようになると, これらの値と合金の実験的特性値とを対応づけることが可能になり, さらに, 実際には

まだ作られていない合金でも, その平均組成さえ仮定すれば, その推定特性値を計算することができることになる. これらの推定可能な特性値を下に掲げてみた.

- (1) γ 及び γ' 相中の元素の固溶量.
- (2) γ, γ' 相間のミスマッチ.
- (3) 合金中に占める γ, γ' 相の量比.
- (4) DECKER²⁾ 及び, BARROWS と NEWKIRK¹²⁾ の PHACOMP による平均電子空孔数.
- (5) 熱膨張係数.
- (6) 降伏応力, 耐力.
- (7) ヤング率, 剛性率等の弾性定数.

ここでは, 応用例として, σ 類似相の生成判定 (PHACOMP による平均電子空孔数の計算) 及び, 実験合金の組織の評価と強度の関係, について述べることにする.

3.1 σ 類似相の生成判定

DECKER²⁾ による, γ' 相についての平均電子空孔数, $\bar{N}_{\gamma'}^{\sigma}$ は,

$$\bar{N}_{\gamma'}^{\sigma} = \sum N_{v,i} \cdot X_i \dots\dots\dots (10)$$

で与えられる. ここで, $N_{v,i}$ は元素 i の電子空孔数, X_i は γ' 相中の成分元素 i の濃度 (原子分率) である. γ 相についても, $\bar{N}_{\gamma}^{\sigma}$ は (10) 式に現れる同じ係数を用いて表現される. 合金中に σ 類似相が生成するか否かは, 構成各相の平均電子空孔数が, ある限界値 $\bar{N}_{\sigma}^{\sigma}$ を越えるか否かで判定される. この値としては, 通常, 経験的な値である 2.4 前後の値が採用されている.

一方, BARROWS と NEWKIRK¹²⁾ は上の DECKER の方法を改良して, γ 相に関して, $\bar{N}_{\sigma}^{\sigma}$ の値に組成依存性をとり入れ, $\bar{N}_{\sigma}^{\sigma} - \bar{N}_{\gamma}^{\sigma}$ の値の正負によつて, σ 類似相の生成判定を行つている. $\bar{N}_{\sigma}^{\sigma}$ の値の表現式はかなり複雑で, ここでは省略するが, その基本的な考え方は, 2 元系状態図における固溶限 (それを越すと σ 類似相が生成する) を $\bar{N}_{\sigma}^{\sigma}$ の値に反映させたものである. 本研究では, BARROWS と NEWKIRK の $\bar{N}_{\sigma}^{\sigma}$ の計算法を少し改良して用いている⁶⁾.

COLLINS¹³⁾ は 24 種の商用合金の組織を観察し, それが高温度に長時間さらされた時に, σ 類似相を析出しやすいか否かを調べた. 本報では, この 24 種の合金について相分離計算を行い, その結果得られた γ, γ' 相の組成から, DECKER 及び BARROWS と NEWKIRK の PHACOMP による平均電子空孔数の値を計算した. 表 3 に, これらの値及び, γ' 相の固溶指数の値を示す. ここで, 固溶指数 (solution index, S. I. と表記) とは, γ' 相中の元素の固溶量 (SC; Solute concentration) と

Table 3. Calculated electron-vacancy number through PHACOMP by DECKER, BARROWS and NEWKIRK, and of solution index of γ' -phase.

Alloy	PHACOMP			Solution index of γ' -phase	Sigma Prone
	DECKER (\bar{N}_v) γ' -phase	DECKER (\bar{N}_v) γ -phase	BARROWS, NEWKIRK ($\bar{N}_v^c - \bar{N}_v$)		
* Inconel 713C	2.45	2.15	0.22	0.486	+
* IN 100	2.39	2.32	0.06	0.864	+
PDR1 163	2.39	2.43	-0.02	0.743	+
IN 728 NX	2.37	2.83	-0.36	0.985	+
TRW 1 800	2.31	2.65	-0.28	1.070	+
* Udimet 500	2.31	2.49	-0.11	0.978	+
* Udimet 700	2.27	2.75	-0.32	1.126	+
* Nimonic 115	2.33	2.75	-0.30	1.002	+
Udimet 520	2.21	2.32	-0.05	1.118	+
* Rene 41	2.02	2.41	-0.16	1.414	+
* Inconel 700	2.47	2.23	0.17	0.861	-
* MarM 200	2.38	2.08	0.19	1.104	-
MarM 246	2.35	2.45	-0.15	1.270	-
* TRW 1 900	2.39	2.28	0.08	1.022	-
* Nicrotung	2.37	2.08	0.20	1.048	-
* B 1 900	2.33	2.14	0.14	0.932	-
* Waspaloy	2.26	2.09	0.17	1.040	-
Unitemp AF 2ID	2.24	2.58	-0.25	1.183	-
Unitemp AF 2IDA	2.36	2.22	0.08	0.965	-
Nimonic 80	2.31	1.81	0.43	0.918	-
Nimonic 90	2.36	2.06	0.30	0.893	-
M 252	1.97	2.24	-0.05	1.473	-
TRW NASA IVY	2.28	2.06	0.10	1.381	-
TRW NASA VA	2.36	1.87	0.27	1.176	-

* alloys used for the extraction experiments by Kriege et al., Restall, and Toulson.

Table 4. Solid solubility of element in γ' -phase.

Element	Solid solubility (at%)
Cr	14.0
Ti	16.5
Ta	8.0
W	5.8
Hf	6.0
Mo	6.0
Nb	8.0

その固溶限 (SS; solid solubility) の比の総和であり $\sum_i (SS)_i / (SS)_i$ で表現される。この値の大きい方が γ' 相の固溶強化されている度合いは大きい。ある限界値 (溶質元素がただ1種なら、この値は1.0であるが、多成分系では、経験的には1.3くらいの値である。これは溶質原子どうしの相互作用により、全体としての固溶限が上昇するためと考えられる。) を越えると γ 相中に析出が始まり、かえって合金相が劣化する。 γ' 相中の固溶元素としては、 γ' 相を構成する Ni, Al, 及び大部分が Ni と置換すると考えられる Co, Fe を除いた元素を考える。表4に、これらの元素の固溶限⁶⁾を示した。表3の右欄には、COLLINSの組織観察結果を示した。ここに掲げた24合金のうち約半数(表3では*印を付した)は、(本研究の合金設計の基礎データとなつた) KRIEGEら及び、RESTALLとTOULSONの抽出実験に用いられたもので、相分離計算の結果を適用して求めた BARROWSとNEWKIRKのPHACOMPによる電子空孔数の余裕量、 $\bar{N}_v^c - \bar{N}_v$ 、と σ 類似相の出やすさとが一致するのは当然であるが、他の合金についてもよく一致

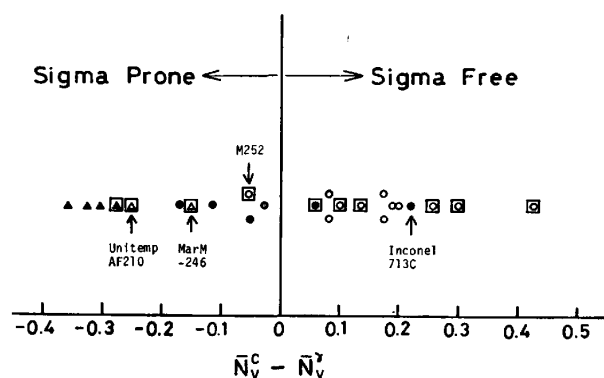


Fig. 2. Balance of electron vacancy number of PHACOMP proposed by BARROWS and NEWKIRK, which is calculated from the phase-decomposition program of the present work, and the susceptibility to σ -phase formation. open symbols; σ free, filled symbols; σ prone, \circ ; $\bar{N}_v^c < 2.5$, \triangle ; $\bar{N}_v^c > 2.5$, \square ; alloys not used for the experiments by KRIEGE.

していることがわかる。これは、本報の相分離計算がかなり現実的であることを示すものであろう(もちろん、抽出実験に伴う誤差や、合金種によって熱処理条件が不統一なこと及び、すべての組成範囲にわたって、ただ一種の一次回帰式を用いていることなど、 γ , γ' 相の組成計算には、かなりの誤差が入っている可能性もあり、ボーダーライン上の PHACOMP による電子空孔数の余裕量の絶対値を議論することにはあまり意味がない)。Inconel 713C, IN-100 については、BARROWSとNEWKIRKのPHACOMPによる電子空孔数の余裕量が正であるにもかかわらず、 σ 類似相が出やすい結果となっているが、これは、 γ' 相についての DECKER の \bar{N}_v 値が比較的高いことによるものと考えられる。Mar M-246, Unitemp AF 21 D, M-252 については、BARROWSとNEWKIRKのPHACOMPによる電子空孔数の余裕量が負であるにもかかわらず、 σ 類似相が出にくい結果となっている。このうち、M-252 については、 γ , γ' 両相とも DECKER の \bar{N}_v 値が小さいためと考えられる。図2に、BARROWSとNEWKIRKのPHACOMPによる電子空孔数の余裕量の値を横軸にとつて、 σ 類似相の出やすさについての COLLINS による実際の観察結果と比較した。

以上、全体的に見ると、相分離計算の結果からの σ 相生成の予測と、実際の組織観察による結果とはよく一致していると言えよう。

3.2 実験合金の組織の評価と強度の関係

一般に、金属間化合物 L_1_2 相の強度は、ある温度 (800°C くらい) までは温度と正の相関がある。したが

Table 5. Results of valuation test for TRW-alloys by COLLINS and calculated parameters through phase-decomposition program.

Alloy index	Molar fraction of γ'	PHACOMP			Solution index of γ'	(*) In case of $F > 2.6$	Creep rupture life* (h)	Rupture stress** (kgf/mm ²)
		DECKER		BARROWS, NEWKIRK				
		N_{γ}	$N_{\gamma'}$	$N_{\gamma} - N_{\gamma'}$				
I-1	0.19	2.56	1.78	0.61	0.473	0.01	63.3	
2	0.41	2.46	1.87	-0.39	0.894	0.25	72.0	
3	0.79	2.29	2.45	-0.19	1.497	16.4	103.9	
4	0.39	2.42	1.94	0.31	0.835	0.24	77.3	
5	0.74	2.28	2.46	-0.21	1.475	8.5	98.0	
6	0.43	2.36	2.16	0.07	1.037	1.0	81.6	
7	0.74	2.27	2.50	-0.21	1.594	5.7	102.1	
8	0.62	2.16	2.38	-0.11	1.315	0.26	65.9	
9	0.71	2.42	2.58	-0.35	1.926	1.6	96.7	
10	0.37	2.58	1.91	0.52	0.437	0.07	64.8	
11	0.67	2.45	2.15	0.18	0.921	11.7	97.2	
12	0.84	2.58	2.52	-0.25	1.521	4.7	100.1	
13	0.75	2.33	2.42	-0.07	1.001	4.1	92.5	
14	0.80	2.57	2.54	-0.27	1.526	4.1	93.2	
15	0.71	2.47	2.54	-0.22	1.255	2.4	86.8	
16	0.80	2.56	2.59	-0.27	1.643	2.5	101.4	
17	0.69	2.46	2.54	-0.21	1.364	1.3	89.0	
18	0.77	2.71	2.72	-0.44	1.947	0.37	65.6	
19	0.46	2.53	1.92	0.48	0.530	0.11	81.0	
20	0.83	2.39	2.45	-0.09	1.088	8.1	99.4	
21	0.85	2.64	2.57	-0.30	1.593	1.7	97.9	
22	0.78	2.39	2.47	-0.12	1.089	2.4	88.1	
23	0.82	2.63	2.59	-0.32	1.605	2.5	93.1	
24	0.74	2.53	2.58	-0.28	1.364	6.0	102.1	
25	0.82	2.62	2.63	-0.32	1.727	2.3	100.3	
26	0.73	2.52	2.60	-0.27	1.471	2.6	95.2	
27	0.79	2.77	2.77	-0.49	2.044	0.23	61.9	
II-A	0.59	2.37	2.07	0.16	1.183	7.9	94.5	
B	0.64	2.34	2.15	0.08	1.284	14.3	103.6	
C	0.71	2.31	2.29	-0.03	1.394	13.2	108.7	
D	—	—	—	—	—	17.1	105.5	
E	0.79	2.31	2.48	-0.20	1.556	13.7	109.4	
F	0.69	2.30	2.24	0.00	1.326	5.3	107.0	
G	0.80	2.36	2.52	-0.24	1.676	19.2	116.0	
H	0.79	2.28	2.47	-0.20	1.501	8.8	109.3	
I	0.80	2.32	2.49	-0.22	1.584	7.0	111.4	
III-A	0.82	2.48	2.48	-0.17	1.298	7.3	106.2	
B	0.80	2.37	2.46	-0.17	1.348	8.7	106.9	
C	0.68	2.31	2.25	-0.03	1.333	8.6	99.1	
D	0.78	2.38	2.47	-0.19	1.360	16.6	110.5	
E	0.75	2.26	2.44	-0.19	1.403	11.3	103.2	
F	0.81	2.58	2.54	-0.27	1.504	5.0	100.2	
G	0.74	2.26	2.45	-0.19	1.421	15.5	105.3	
H	0.80	2.58	2.55	-0.27	1.530	4.2	92.0	
I	0.78	2.47	2.52	-0.28	1.577	11.4	111.9	
IV-A	0.86	2.38	2.29	-0.07	1.518	27.3	104.3	
B	0.83	2.62	2.62	-0.38	1.934	3.0	66.3	
C	0.81	2.45	2.57	-0.35	1.658	11.8	108.1	
D	0.87	2.41	2.29	-0.08	1.585	26.0	107.8	
E	0.83	2.47	2.56	-0.33	1.681	7.7	107.9	
F	0.81	2.43	2.55	-0.30	1.607	10.9	107.9	
G	0.82	2.43	2.55	-0.31	1.595	9.4	110.8	
H	0.87	2.40	2.28	-0.04	1.527	18.3	106.3	
I	0.87	2.41	2.32	-0.16	1.704	15.0	87.8	
J	0.86	2.42	2.31	-0.10	1.597	21.7	103.1	
K	0.81	2.47	2.54	-0.25	1.585	9.2	105.3	
L	0.69	2.36	1.92	0.25	1.570	34.0	103.6	
M	0.86	2.39	2.30	-0.14	1.616	23.7	107.7	
N	0.85	2.32	2.28	-0.08	1.500	33.2	106.9	
O	0.81	2.44	2.50	-0.21	1.497	16.0	105.3	
P	0.83	2.54	2.55	-0.29	1.709	5.6	88.0	
V-A	0.66	2.41	1.63	0.42	1.127	23.3	95.3	
B	0.63	2.40	1.79	0.38	1.087	14.3	94.1	
C	0.57	2.45	1.56	0.52	0.966	8.5	93.5	
D	0.64	2.41	1.64	0.42	1.129	13.3	90.7	
E	0.64	2.40	1.79	0.37	1.086	21.6	98.1	
F	0.63	2.43	1.59	0.48	1.086	13.8	101.8	
G	0.77	2.34	1.99	0.18	1.287	41.8	107.9	
H	0.66	2.38	1.85	0.30	0.131	26.2	99.5	
VI-A	0.77	2.33	1.98	0.17	1.271	62.0	111.9	

* 1366.5 K/10.54 kgf/mm² ** 1033 K

つて、Ni 合金の高温強度を増すためには、 γ' 相の量を多くすれば良いのであるが、その量や、 γ , γ' 両相の組成を定量的に予測して合金の高温特性を推定、評価することは、1970 年代の後半になって、いわゆる合金設計が可能になって初めて行われるようになった。1960 年代に開発された合金である TRW-VIA は、現在でも

铸造合金としては世界最強の水準を誇っている。COLLINS ら¹⁴⁾は、この合金の組成を決定するのにあたって、ラテン方格法によつて、合金の成分元素濃度を何段階にもふやし、第 I 段階から始めて、第 VI 段階で最終的な TRW-VIA の組成を選び出すという、非常に多くの実験を行つている。彼らの実験に供した 70 種の合金の組

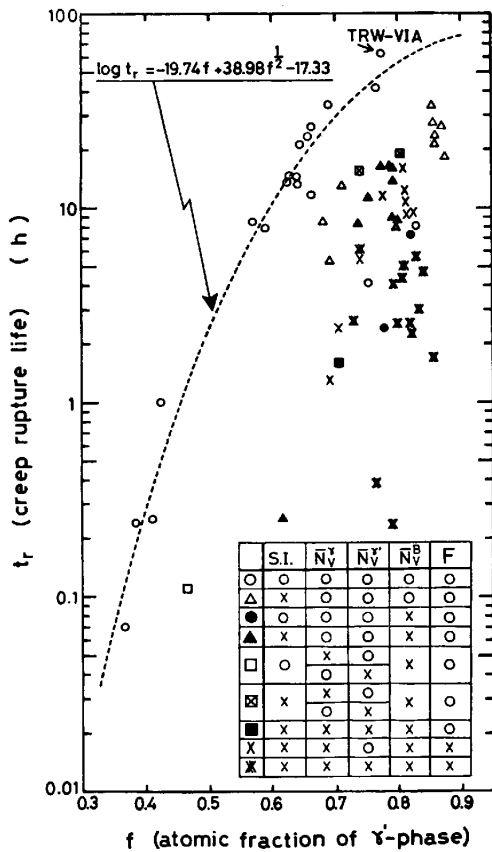


Fig. 3. The relation between creep rupture lives (1366.5K/10.54 kgf/mm²) of alloys designed by COLLINS and atomic fractions of γ' -phase calculated from the phase-decomposition program. Open circles are those fulfilled all the following criteria (S. I. < 1.300, \bar{N}_V^{γ} < 2.5, \bar{N}_V^{β} < 2.5, $\bar{N}_V^{\delta} = \bar{N}_V^{\gamma} - \bar{N}_V^{\beta}$ > -0.1, F < 2.6), and the others failed to fulfil the criteria.

成を、相分離計算で解析してみると、極めて興味あることがわかってくる。表5に、これらの合金の相分離計算の結果得られた γ' 量 (モル分率)、 γ' 相の固溶指数、DECKER, BARROWS と NEWKIRK の PHACOMP による電子空孔数及び、COLLINS の評価試験結果 (1366.5 K, 10.54 kgf/mm² のクリープ破断寿命と 1033 K における引張破断応力) を示した。これを合金設計的な観点から眺めると、第I段階の合金には、PHACOMP 的にも、 γ' 相の固溶指数 (S.I.) が大きすぎる (S.I. の値が 1.3 以上) 点からも、悪いものが多い。第II, III, IV段階では、DECKER の \bar{N}_V^{γ} の値は良いが、BARROWS と NEWKIRK の PHACOMP による電子空孔数の余裕量及び、 γ' 相の固溶指数の値に悪いものが多い。第V段階では、PHACOMP 的には問題がないが、 γ' 相が十分に固溶強化されていない (S.I. の値が 1.0 前後) 傾向がある。第VI段階の TRW-VIA は、 γ' 量、PHACOMP, γ' 相の固溶指数等、すべての点で合金設計

的な規準を満たしていることがわかる。

次に、これらの 70 種の合金のうち、本研究で用いられている合金設計の規準を満たすもの (DECKER の PHACOMP による平均電子空孔数が、 γ, γ' 相とも 2.5 以下、BARROWS と NEWKIRK の PHACOMP による電子空孔数の余裕量が -0.1 以上、 γ' 相の固溶指数が 1.3 以下) 17 種について、そのクリープ破断寿命及び、引張破断強度の値と、 γ' 量及び γ' 相の固溶指数との相関を調べてみた。1366.5 K/10.54 kgf/mm² の条件でのクリープ破断寿命 t_r (h) は、 γ' 量のみの関数として、

$$\log t_r = -19.74f + 38.98f^{1/2} - 17.33 \dots\dots (11)$$

で表現され (図3)、 γ' 相における固溶指数の効果は無視できるくらいに小さい。これは、この実験に用いられた合金の組成が、すべて、かなり似ていたためと考えられる。組成を大幅に変化させた場合には、 γ' 相の量の他に、 γ' 相の組成の影響も認められる⁷⁾。図3に見られるように、規準を満たさない合金のクリープ破断寿命は、すべて破線の下側の位置にある。

1033 K における、合金設計的に健全な合金の引張強度 σ (kgf/mm²) は、

$$\sigma = -129.6f + 275.3f^{1/2} + 24.7 \text{ S.I.} - 67.4 \dots\dots\dots (12)$$

で整理される。クリープ破断寿命の場合と同様に、合金設計的な規準を満たさない合金の強度は、この曲線より下側にくる。】

4. 結 言

任意の平均組成を持つ γ' 析出強化型 Ni 基合金の性能を評価、推定する目的で、この合金中に含まれる γ, γ' 各相の比率及び、各々の相の組成を計算するプログラムを開発した。計算方法の要点は、 γ 相の組成及び、 γ' 相の Al の濃度を、回帰分析によつて γ' 相の組成の関数として表現し、相分離計算に用いる。

この相分離計算を用いて得られたパラメータと、実際の合金の特性値とは、以下に示すようによく対応した。

1) 商用合金 24 種について、その平均組成から、相分離計算によつて、 γ, γ' 相の組成を計算した。これをもとにして求めた DECKER の PHACOMP による平均電子空孔数及び、BARROWS と NEWKIRK の PHACOMP による電子空孔数の余裕量の値は、 σ 類似相の出やすさについての COLLINS による実際の組織観察結果とよく対応した。

2) COLLINS が TRW-VIA 合金の開発過程で作成した一連の合金 70 種の平均組成から、相分離計算によつて、 γ, γ' 相組成、 γ' 量、PHACOMP による平均電

子空孔数, 固溶指数等, 合金設計で重要となるパラメータを計算し, これらの合金のクリープ強度及び引張強度との対応を調べた. その結果, これらのパラメータと, 実際の合金強度とは, よく対応し, 合金設計的に健全な合金の強度は, γ' 量及び, 固溶指数を用いた単純な式で整理されることがわかった.

以上, γ' 析出強化型 Ni 基合金相の分離計算は, 合金の諸特性値を推定, 評価する上で極めて有用である. しかしながら, この計算が十分活用されるためには, 合金の機械的及び, 化学的諸特性値と合金組成の関係が, 単なる線型回帰推定式ではなく, 理論的に把握され, 定式化されることが必要である.

おわりに, この仕事を進めるにあたって, 終始, 有益な助言をいただいた, 共同研究者原田広史氏, 富塚 功博士に, また, 分離プログラムに関する初期の仕事に努力された大韓民国科学技術研究所の崔 炷博士に感謝する.

文 献

- 1) 山崎道夫: 材料科学, 14 (1977), p. 284
- 2) R. F. DECKER: Symposium on Steel Strengthening Mechanics, Climax Molybdenum Company, Greenwich, Connecticut, U. S. A. (1969) May, p. 147
- 3) D. E. MONGEAU and W. WALLACE: Scripta Met., 9 (1975), p. 1185
- 4) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2274
- 5) R. L. DRESHFIELD and J. F. WALLACE: Metall. Trans., 5 (1974), p. 71
- 6) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1059
- 7) H. HARADA, M. YAMAZAKI, Y. KOIZUMI, N. SAKUMA, N. FURUYA, and H. KAMIYA: "High temperature alloys for gas turbines 1982", Proc. of COST-50 Conference, Liege (1982), p. 721
- 8) H. E. COLLINS and R. J. QUIGG: Trans. ASM, 61 (1968), p. 139
- 9) 小泉 裕, 山崎道夫, 原田広史: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1037
- 10) O. H. KRIEGE and C. P. SULLIVAN: Trans. ASM, 61 (1968), p. 278
O. H. KRIEGE and J. M. BARIS: Trans. ASM, 62 (1969), p. 195
- 11) J. E. RESTALL and E. C. TOULSON: Metals and Materials (1973) Mar., p. 134; April, p. 187, (Part I and Part II)
- 12) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2889
- 13) H. E. COLLINS: Trans. ASM, 62 (1969), p. 82
H. E. COLLINS: Metall. Trans., 5 (1974), p. 189
- 14) H. E. COLLINS, R. J. QUIGG, and R. L. DRESHFIELD: Trans. ASM, 61 (1968), p. 711