

(694) Ni, Co および Fe 基 オーステナイト合金の相安定性の予測

—オーステナイト系合金の d 電子合金設計法とその応用— 第 3 報—

豊橋技科大 ○湯川夏夫 森永正彦 江崎尚和
兵庫教育大 足立裕彦

目的:我々は分子軌道計算法を初めて遷移金属の合金の問題に適用し,合金効果を正しく反映する各種パラメータを求め,それを用いた d 電子合金設計を開発し各種合金特性の評価を行なっているが,^{1,2)} それらのうち Ni, Co および Fe 基 オーステナイト合金の相安定性について検討した結果を報告する。

方法: D_v-X_α クラスタ法を用い, Ni₃Al の構造を基本とする [MNi₁₂Al₆] クラスタ中の遷移金属元素 M の電子構造を計算した。これによって M の d 電子軌道のエネルギー準位 (Md), M と Ni 原子間の結合力の強さを表わす結合次数 (Bo), あるいは M のイオン価などのパラメータを求めた。本報では Md を用い, 従来一般的に用いられている純金属の電子空孔濃度 (N_v) を用いる方法と対比して, γ (fcc) 相の相安定性を検討した。なお Md および N_v の平均値を $\bar{M}d = \sum x_i \cdot (Md)_i$, $\bar{N}_v = \sum x_i \cdot (Nv)_i$ で定義した。ここで x_i は i 元素の原子分率, ()_i は i 元素のそれぞれの Md または N_v の値を示す。

結果: Ni, Co および Fe を成分とする 2 または 3 元系状態図 (約 45 種) の γ/γ+金属間化合物 (σ, μ, γ' (Ni₃Al), η (Ni₃Ti), β (NiAl)) 相境界は \bar{N}_v によるよりも正確に $\bar{M}d$ で表わすことができる。この場合各相生成の臨界値 ($\bar{M}d \cdot c$) は, TCP 相の σ 相については $\bar{M}d \cdot c = 6.25 \times 10^{-5} T$ (絶対温度, K) + 0.834 (eV, 以下省略) (1), GCP 相の γ, η では $\bar{M}d \cdot c = 1.41 \times 10^{-5} T + 0.727$ (2) で表わされる。

次に総計 74 種の実用 Ni, Co および Fe 基合金の分析又は計算で求めた γ 相組成について材料脆化の原因となる TCP (σ または μ) 相の生成限界を調べた。Fig. 1 に示すように各 $\bar{M}d \cdot c$ は Ni 基 (a) で 0.915, Co 基 (b) で約 0.90 で μ や Laves 相の生成する Co 基の方が低い。Fe 基の HK40 合金 54 種について 800 °C で時効後の σ 相生成を示す Fig. 2 では, 約 1% Si 以下の A 群合金の $\bar{M}d \cdot c$ は 0.90 で (1) 式による 800 °C の値と一致する。高 Si の B 群合金では $\bar{M}d \cdot c$ は 0.925 と高い。そこで抽出残渣について EPMA 分析を行なった結果, 微細な

Cr₂₃C₆ 以外に塊状の Cr₅Ni₃Si₂ の存在が認められた (Fig. 2)。そこでこのケイ化物の生成を考え, γ 相の最大固溶 Si 量を 1.25% と仮定して再計算すると, $\bar{M}d \cdot c$ は A 群と同じくほぼ 0.90 となった。この場合 σ 相の存在は NaOH 水溶液による着色腐食で判定しているため, 着色しないケイ化物が生成した B 群合金では見掛け上高い相安定性を示したことがわかった。なお, \bar{N}_v による方法では両群合金とも $\bar{M}d$ 法によるような明瞭な境界は得られなかった。

* Al および Si の Md はこれらを成分として含む元系状態図の相境界より求めた。

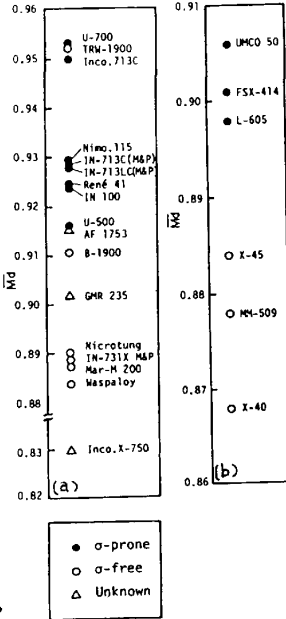


Fig. 1 Estimation for the occurrence of TCP phase in Ni base superalloys (a) and Co base superalloys (b).

Table 1 The range of alloy compositions of HK40.

Element	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Total
Specimen	0.02 ~0.63	0.05 ~2.16	0.05 ~2.95	15.23 ~31.55	18.76 ~31.50	bal.	54
Alloy group	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Total
A	0.02 ~0.59	0.05 ~0.98	0.05 ~2.95	22.87 ~25.37	18.76 ~22.63	bal.	22
B	0.08 ~0.63	1.49 ~2.16	0.93 ~1.13	15.23 ~31.55	19.25 ~31.50	bal.	32

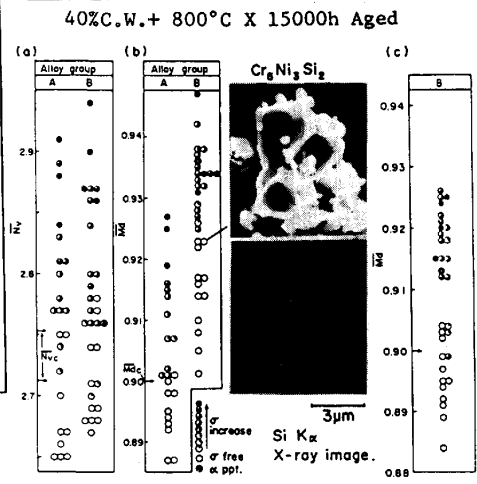


Fig. 2 Estimation of the occurrence of σ phase in HK40, (a) N_v, (b) Md and (c) re-calculated Md for the B group.

Composition of γ matrix was calculated by assuming the precipitation of Cr₂₃C₆

1) 森永ほか: 鉄と鋼, 20 (1984) 5, S699,
2) 江崎ほか: 同上, S700, 3) 太田 (神戸製鋼中研): 私信による。