

Mo を含む Ni 基単結晶超耐熱合金の
合金設計大野 丈博*・渡辺 力蔵*²・田中 紘一*³Development of a Nickel-base Single Crystal Superalloy Containing
Molybdenum by an Alloy Designing Method

Takehiro OHNO, Rikizo WATANABE and Kohichi TANAKA

Synopsis :

A new nickel-base single crystal superalloy was developed by applying an "alloy designing" method, which was originated by Watanabe and improved by a group of the National Research Institute of Metals (NRIM). The typical composition range was 6-7%Cr, 5-6%Al, 5-8%W, 5-8%Ta and 4-6%Mo (mass%). This alloy had more stable microstructure and higher creep rupture strength than single crystal superalloys so far developed. The basic flow of the designing was as follows. First, the composition of γ and γ' phases and the volume fraction of γ' phase were determined according to the NRIM scheme varying the combination of molar percentages of tungsten, tantalum and molybdenum included in γ' phase. Second, the most desirable combination of γ and γ' couples were selected to maximize the summed values of γ and γ' lattice constants and minimize the misfit between γ and γ' phases. Third, the stability of γ phase during solution heat treatment was assessed by introducing a new parameter of "Solubility Limit Index", whose value was defined by the solubility of included elements into nickel matrix.

Key words: superalloy; alloying element; creep; single crystal; nickel-base alloy; gamma prime phase; solution treatment.

1. 緒 言

航空機用ガスタービンプレードには、現在析出強化型 Ni 基超耐熱合金の一方向凝固柱状晶ブレードが主に用いられているが、さらに耐熱温度の高い単結晶ブレードが、次期の主流になると考えられている¹⁾。単結晶合金の特徴は粒界強化元素である C, B, Zr 等を除去して初期溶融温度を高めたことである。これによつて高温で固溶化処理を行い、凝固時に存在する粗大な共晶 γ' 相を固溶させることが可能となり、クリーブ破断強度は向上する。

超耐熱合金のように多数の元素を含有する合金系の開発には近年合金設計法が用いられている。この手法は Ni 基合金中の有害脆化相の生成予測法である PHACOMP 法^{2)~4)}に端を発する。渡辺ら⁵⁾⁶⁾は PHACOMP に加え合金の強度や組織安定性を γ , γ' 相の格子定数をパラメーターに用いて評価したタービンプレード用超耐熱合金等を

開発した。原田ら⁷⁾は組成の設定を γ' 相の組成から出発し、 γ' , ($\gamma + \gamma'$) 界面を数式化する等の合金設計プロセスを開発した。さらに山縣ら⁸⁾⁹⁾は、この合金設計手法を Ni-Cr-Al-W-Ta 系単結晶合金に適用して数種の合金を開発した。また湯川ら¹⁰⁾¹¹⁾は本方法とは発想の全く異なつた *d* 電子論に基づき Ni-Cr-Al-W-Ta-Ti 系単結晶合金の開発を行っている。

合金系に関しては、近年 W, Ta の添加がクリーブ破断強度を高める効果が大きいと考えられ¹²⁾、NASAIR 100¹³⁾、CMSX-2、CMSX-3¹⁴⁾¹⁵⁾や金属材料技術研究所で開発された一連の合金⁸⁾⁹⁾等は、W, Ta を多量に含有している。しかしながら、W, Ta による強化を狙つた合金では、W の高い領域での W の 1 次固溶体 (α -W) の析出¹⁴⁾¹⁶⁾と、Ta の高い領域での初期溶融温度と共晶 γ' 固溶温度の差 (熱処理 Window) の減少⁹⁾¹⁶⁾等の問題があり W, Ta のみの添加で組織安定性にすぐれ、かつ従来合金以上のクリーブ破断強度を有する合金を開発す

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 11 月 20 日受付 (Received Nov. 20. 1987)

* 日立金属(株)安来工場冶金研究所 (Metallurgical Research Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd., 2107-2 Yasugimachi Yasugi 692)

*² 日立金属(株)安来工場冶金研究所 工博 (Metallurgical Research Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd.)

*³ 長岡技術科学大学 工博 (The Technological University of Nagaoka)

ることは容易でない。

W, Ta 以外の強化元素としては, Ti, Mo が考えられる。しかし Ti の添加は初期溶融温度を低下させかつ共晶 γ' の固溶温度を上昇させるので熱処理 Window を狭くする¹⁶⁾。一方 Mo は Ni への固溶限が W, Ta のそれより大きいため固溶化処理時に γ 単相組織を得やすくする利点があり, α -W の析出の防止が期待できる。また γ, γ' 2 相領域においては Mo は同族元素の W より γ 相への固溶度が高い¹²⁾。その結果, γ 相格子定数を増加させ固溶強化が期待できるとともに γ' 相との格子定数のミスマッチを縮小させクリープ破断強度を上昇させる可能性が高い。しかしながら従来は Mo は W に比べるとクリープ破断強度に対し効果的でないと思われてきたため, Mo を 2% 以上添加してその影響を系統的に調べた例は見当たらない。

本研究ではこうした点から Mo に着目し, クリープ破断強度の優れた Ni-Cr-Al-W-Ta-Mo 系単結晶合金の開発を目的とし, 単結晶合金に要求される種々の因子を新たに考慮して, 渡辺-原田の手法を用いて合金設計を行った。

2. 合金設計

2.1 合金設計の手法

本研究で用いた合金設計のフローチャートを Fig. 1

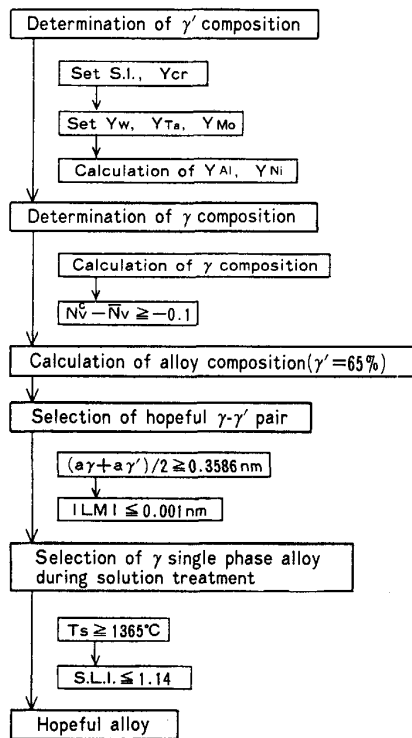


Fig. 1. Flow chart of alloy design.

に示す。その基本的な流れは以下のとおりである。

(a) γ, γ' 相の組成および合金組成は原田らの方法⁷⁾¹²⁾を用いて決定した。

(b) γ, γ' 相の最適組合せは渡辺らの手法⁵⁾に従い γ, γ' 相の格子定数をパラメーターとして決定した。

(c) 単結晶合金の強度劣化をまねく固溶化処理時の共晶 γ' 相などの晶出相の残存および α -W などの析出を防ぎ γ 単相とするために新たなパラメーターを設定し制限を設けた。

採用した組織要因パラメーターは, γ' 中の W, Ta, Mo の比率によりどのように変化するかをあらかじめ計算し, 後述する三角座標上で等高線として表した。次に代表的組成の合金を選んで実験的検討を行い, 組織要因パラメーターの制限を明確にした。この制限より導かれる有望組成領域より開発合金の組成を選定し, その評価を行った。

以下 Fig. 1 に従い詳細を述べる。

(1) γ, γ' 相組成および合金組成の決定

(i) γ' 相の組成

γ' 相の組成は, γ' 相への各元素の全体としての固溶量を, (1)式で示す固溶指数 (Solubility Index, 以下 *S. I.* と略す) で規定した後に, 各元素の割合を変化させて設定した。*S. I.* は渡辺らの考え方⁵⁾を発展させ, 原田ら⁷⁾により次式で定義されたものである。

$$S. I. = \sum (Y_i / Y_{Li}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで Y_i は元素 i の γ' 中濃度 (mol%), Y_{Li} は元素 i 単独の, 単純 γ' (Ni_3Al) への固溶限 (mol%) を示す。ただし, i は Cr を含めて γ' の Al 側へ置換しうるすべての元素である。*S. I.* は単純には 1 が固溶限界を示す指数であるが, 実際には数種の元素を添加した場合各元素の相互作用により固溶限がふくらむため, 1 以上としても固溶範囲があることがわかっている。*S. I.* の上限の値は重要であるが現在のところ実験的にしか定めることができない。原田らは多結晶合金について *S. I.* = 1.3⁷⁾, 山縣らは単結晶合金について *S. I.* = 1.37 の値を用いている⁸⁾。

本研究においては, 各元素の γ' への固溶限 (Y_{Li}) を落合ら¹⁷⁾の測定値をもとに $Y_{Cr} = 10.0$, $Y_W = 5.0$, $Y_{Ta} = 8.0$, $Y_{Mo} = 5.0$ と決定した。これらは, 原田らが用いた値より低目の値である。*S. I.* の値は, α -W の析出をおさえるために 1.3 と比較的低目の値を用いて検討を行い, 有望組成領域を得た後, *S. I.* を増加した合金について検討した。

次に γ' 中の Cr 量は一定 (3 mol%) とした。Cr は耐食性保持のため重要な元素であるが, 本合金はコー

ティングして使用されることを前提として考え、Cr 量は最小限にとどめたものである。以上の制限の下で γ' 中の W, Ta, Mo の量を変化させ、対応する Al 量は γ' , ($\gamma + \gamma'$) 界面の式⁷⁾より、Ni 量はバランスとして求めた。

(ii) γ 相の組成

γ 相の組成は、設定した γ' 相に平衡する組成として計算により求めたが、さらに γ 相から σ 相などの有害相が析出する危険性がないかを PHACOMP により調べた。PHACOMP は種々の方法が提案されているが、ここでは WALLACE の方法⁴⁾を用いて、1600°F (871°C) における $N_p^c - \bar{N}_p$ を計算した。 $N_p^c - \bar{N}_p$ が負になると σ 相等が生成すると判定されるが、WALLACE の方法がかなり厳しい判定結果を与えること、および誤差を考慮して、 $N_p^c - \bar{N}_p > -0.1$ と緩やかに制限した。ただし、実験合金には若干この制限をはずれるものも加えた。

(iii) γ' 相の量および合金組成

γ' 相の量は原田らの研究により 65% 付近で最大のクリープ破断強度が得られることが報告されている¹⁸⁾ので、ここでもその値を用いて、 γ , γ' 相を合成して合金組成を決定した。

(2) γ , γ' 組成の最適組合せの決定

両相の固溶強化度と両相の界面について検討した。

(i) γ , γ' 相の固溶強化度

γ , γ' 相の固溶強化度は両相の格子定数 ($a\gamma$, $a\gamma'$) をパラメータに用いて表すことができる^{5)~7)}。ここでは原田ら⁷⁾の式を用いて γ , γ' 組成から $a\gamma$, $a\gamma'$ を計算した。固溶強化度を大きくするためには両相の格子定数を大きくするような組成とすればよいが、 $a\gamma$ と $a\gamma'$ は互いに独立でないので合金としての強度は $a\gamma$, $a\gamma'$ の大きさの兼ね合いを考える必要がある。そこで本研究においては、 $a\gamma$ と $a\gamma'$ の単純平均 ($(a\gamma + a\gamma')/2$) をもって合金全体の固溶強化度を表すパラメータとした[†]。

(ii) γ , γ' 界面

γ , γ' 界面に対し最も影響を及ぼすものは、 γ , γ' 相の格子定数差 (Lattice Mismatch = $a\gamma' - a\gamma$, 以下 LM と略す。)である。 LM は従来から多結晶合金については、 γ' 相の粗大凝集化防止のためゼロに近いことが望ましいと考えられていた⁵⁾⁷⁾。しかし単結晶合金についての最近の研究では、Raft 組織 (クリープ中に γ' が変形し、応力軸に垂直な方向に板状に連なった組織) の形成がクリープ強度増加に寄与することが明らかになってきた

† MISHIMA らの研究³⁰⁾³¹⁾によると固溶体金属の 1 mol% 当たりの添加による Ni(γ) の 0.2% 流動応力の増加率は Ni₃Al(γ') のそれのほぼ 2 倍であり、 $a\gamma$, $a\gamma'$ の増加率の割合と対応している。従って、 $a\gamma$, $a\gamma'$ それぞれの強化への寄与はほぼ等しいと評価できる。

Table 1. Eutectic temperature of Ni binary alloys and solubility of the element in each alloy.

	Cr	Al	W	Ta	Mo
Eutectic temp. (°C)	1345	1385	1500	1360	1315
Solubility (mol%)	50	21	17.5	15.4	27

が^{19)~23)}、そのためには、 LM は負であることが必要である¹⁹⁾²⁴⁾²⁵⁾。しかしその絶対値が極端に大きいことは望ましいと考えにくいので、 LM の絶対値に制限を設けた。

(3) 固溶化処理による γ 単相化

固溶化処理により γ 単相組織を得るためには合金の固相線温度が高く、固溶化処理温度を十分高くできると、固溶化処理状態で合金元素が全体として γ への固溶限を越えないことが必要となる。

(i) 固相線温度

合金の固相線温度 (TS , (°C)) は、元素 i に対する Ni- i 二元系状態図の Ni 側の固相線が直線であると仮定して、次式より求めた。

$$TS = 1453 - \sum (1453 - TE_i) Ai / ASLi \dots\dots (2)$$

ここで、 TE_i は Ni- i 二元系の共晶温度 (°C)、 Ai は元素 i の合金中濃度 (mol%)、 $ASLi$ は元素 i 単独の Ni への固溶限 (mol%) を示す。 TE_i と $ASLi$ の値を Table 1 に示す。Ta については SHUNK²⁶⁾ の、Ta 以外については HANSEN²⁷⁾ の二元系状態図より求めた。

(ii) 固溶限指数

固溶化処理状態で合金元素が全体として γ への固溶限を越えないかのパラメータとして固溶限指数 (Solubility Limit Index, 以下 $S. L. I.$ と略す) を次式で定義する。

$$S. L. I. = \sum (Ai / ASLi) \dots\dots\dots (3)$$

$S. L. I.$ も $S. I.$ と同様、固溶限を越えないための上限値として 1 以上の値をとり得るが、その値は実験的検討により求めた。なお後述するように $S. L. I.$ は α -W の析出によく対応する。

2.2 組織要因パラメータの三角座標表示

$S. I.$ は (1) 式より次のように表される。

$$S. I. = YCr/10 + YW/5 + YTa/8 + YMo/5 \dots\dots\dots (4)$$

$S. I. = 1.3$, $YCr = 3 \text{ mol\%}$ と規定し、 $SW = YW/5$, $STa = YTa/8$, $S Mo = YMo/5$ とすれば $SW + STa + S Mo = 1$ となるので三角座標を用いて SW , STa , $S Mo$ の割合を表すことができる。この三角座標上で、種々の組織要因パラメータがどのような値をとるか逐次計算し、等高線を用いて以下のように表した。

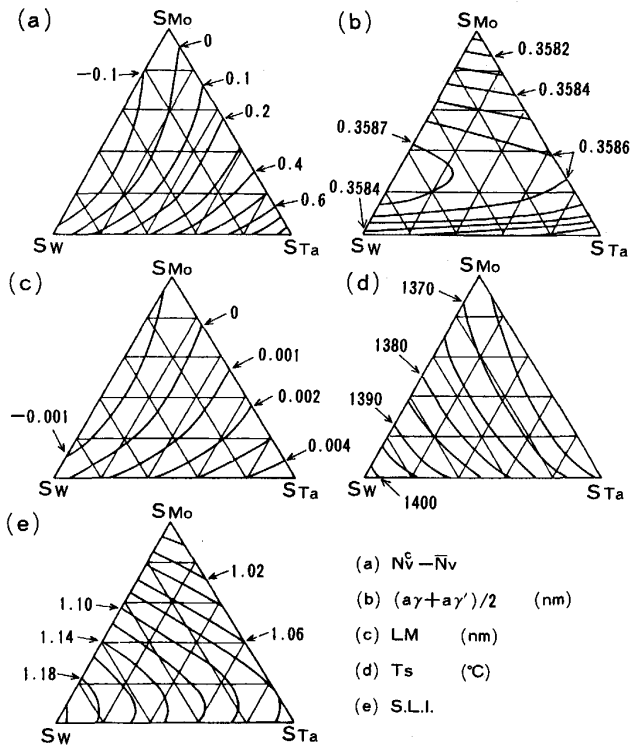


Fig. 2. Structural factor parameter contours in SW, STa and SMO triangular coordinates ($S. I. = 1.3$, $YCr = 3$, $\gamma' = 65\%$).

(1) $N_v^c - \bar{N}_v$

Fig. 2(a)に $N_v^c - \bar{N}_v$ の値を等高線として示す。これは三角座標上のおおのの γ' 組成に平衡する γ 組成について $N_v^c - \bar{N}_v$ を求めたものである。STa が小さい領域ほど $N_v^c - \bar{N}_v$ は小さくなり一部の領域では負の値をとる。

(2) γ, γ' 相の格子定数の単純平均値 ($(a\gamma + a\gamma')/2$)

Fig. 2(b)に示すように $(a\gamma + a\gamma')/2$ は SMO = 0.3 の付近を中心に大きな値をとる。

(3) γ, γ' 相の格子定数ミスマッチ (LM)

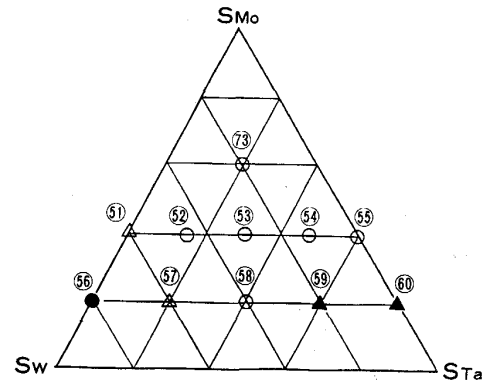
Fig. 2(c)に示すように LM は STa の増加につれて大きくなる。STa が一定で、SMO が 0.2 以下では SMO が増加するに従い LM が減少する。

(4) 固相線温度 (TS)

Fig. 2(d)に示すように TS は SW の高い領域で高く STa, SMO の増加につれて低下する。

(5) 固溶限指数 (S. L. I.)

Fig. 2(e)に示すように S. L. I. は SW が高い領域で大きな値をとる。SW が一定で SMO が 0.2 以上の場合は SMO が高くなるほど S. L. I. は小さくなる。



● : Precipitation of α -W during heat treatment
 ▲ : Imperfect solution of eutectic γ'
 ○ : Freedom from α -W and eutectic γ'

Fig. 3. Locations of designed alloys in SW, STa and SMO triangular coordinates. The circled numbers correspond to the alloy numbers shown in Table 2.

2.3 実験合金の選定

$(a\gamma + a\gamma')/2$ 値が大きくなるように、SMO を 0.2 および 0.4 の一定とし、SW, STa を系統的に変化させた合金を設計した。また比較用に SMO が 0.6 の合金も 1 種設計した。Fig. 3 に設計合金の SW, STa, SMO を三角座標上に合金番号とともに示す。なお、Fig. 3 には後述する実験結果も合わせて示してある。

3. 実験方法

単結晶試料は、成分を調整したメルティングストック (真空中 10 kg 溶解) を再溶解して作製した。単結晶試料の作製は主としてブリッジマン方式単結晶作製装置を用いて行つた。すなわち内径が直径 13 mm で先端が円すい形のアルミナるつぼ中にメルティングストックを装入し、高周波により加熱されたカーボンサセプターからの間接加熱によりメルティングストックを溶解した後、るつぼを徐々に引き下げてゆくことにより、るつぼ先端より凝固を開始させ全体を単結晶とした。なお有望合金については、試料の軸方向を [001] 方位とするために、セレクターを有する鑄型を水冷銅板上に設置しそれに熔融金属を注湯した後鑄型を徐々に引き下げてゆくことにより単結晶を作製した。るつぼおよび鑄型の引出し速度は 200 mm/h で行つた。試料の結晶方位は背面ラウエ法により測定した。

各合金の熱処理 Window は、示差熱分析 (昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$) を行つて融点を測定した後、固相線より下の数温度を選んでその温度で 2 h 保持した後のマイクロ組織

を観察して測定した。固溶化処理温度は、熱処理 Window 測定結果をもとに決定した。

試料の熱処理は、決定温度×4 h、空冷の固溶化処理を行った後、1080°C×5 h、空冷+870°C×20 h、空冷の時効処理を行った。クリーブ破断試験片は熱処理後の試料から機械加工により作製した。試験片の平行部は直径 6 mm で、伸びの測定は標点距離を 4D として行った。クリーブ破断試験は主として温度 1040°C、応力 137 MPa または 206 MPa の条件で行った。

4. 実験合金の評価と組織要因 パラメーターの限定

4.1 実験合金の評価

実験に用いたメルティングストックの化学成分を Table 2 に示す。Table 2 には後述する有望合金の化学成分もあわせて示した。単結晶に鑄造後も主要成分については成分分析を行ったが大きな変動は見られなかった。

Fig. 4 に合金の固相線温度および熱処理 Window を測定した結果を示す。固相線温度の計算値は示差熱分析による実測値よりも 10~25°C 高い値を示すが、両者の傾向は一致し概略の予測は可能である。初期溶融は固相線温度より若干低い温度で認められ、Ta 量の増加につ

れ初期溶融温度は大幅に低下する。Mo の添加は計算上は Ta と同様に固相線温度を低下させるが、実際の初期溶融温度の低下は Ta 添加によるものより小さい。あまり広い温度範囲にわたって検討していないので熱処理

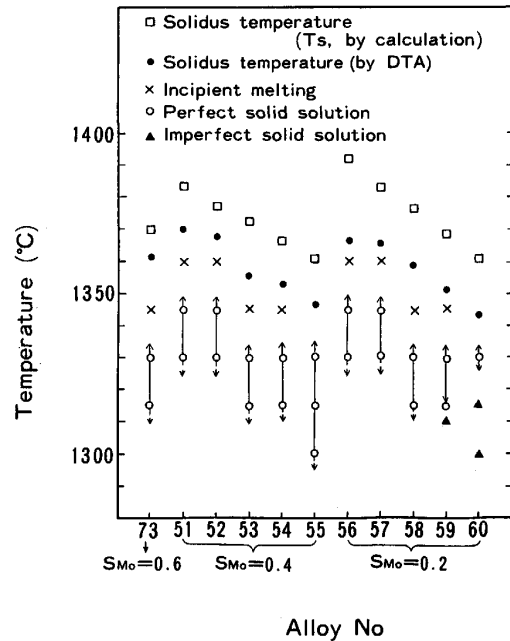


Fig. 4. Heat treatment windows of the experimental alloys.

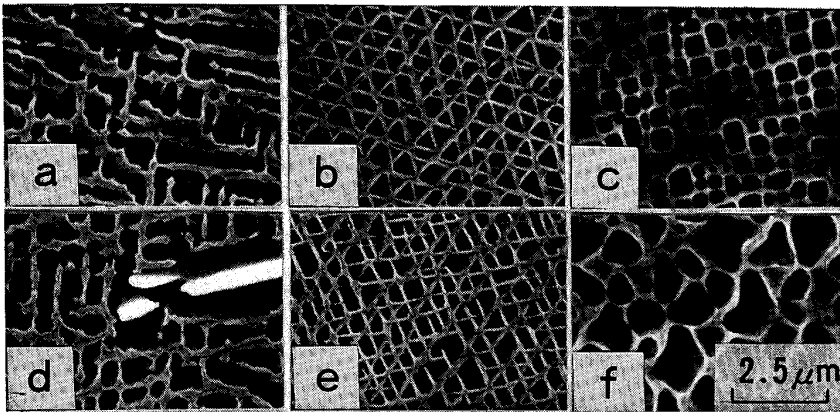


Photo. 1. SEM microstructures of heat treated specimens.

Table 2. Chemical compositions of melting stocks (mass%).

Alloy series	Alloy No.	Heat No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Al	Ta	Fe	
Experimental alloy	SC-51	RV350	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	6.66	11.02	4.85	6.35	—	0.07	
	SC-52	RV351	0.001	<0.01	0.01	0.001	0.001	Bal	6.83	8.30	4.82	5.89	2.79	0.04	
	SC-53	RV352	0.002	0.01	0.01	0.001	0.001	Bal	6.84	5.27	4.80	5.83	5.50	0.05	
	SC-54	RV570	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	7.02	2.53	4.80	5.88	8.09	0.02	
	SC-55	RV571	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	7.03	—	4.77	5.39	10.27	0.32	
	SC-56	RV353	0.001	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	6.79	14.42	2.98	6.26	—	0.11	
	SC-57	RV354	0.001	<0.01	0.01	0.001	0.001	Bal	6.62	10.25	3.00	5.95	3.61	0.04	
	SC-58	RV355	0.001	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	6.41	7.25	2.92	5.77	7.07	0.03	
	SC-59	RV572	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	6.88	3.35	2.96	5.70	10.71	0.04	
	SC-60	RV573	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	6.82	—	2.90	5.35	14.26	0.06	
		SC-73	RV574	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	7.23	3.56	6.44	5.95	3.75	0.06
	Hopeful alloy	SC-53A	RV575	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	6.89	5.67	5.08	5.78	6.16	0.06
SC-83		RV795	0.001	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	6.55	7.08	4.38	5.20	7.49	0.05	
		RV950	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal	6.73	7.10	4.42	5.08	7.47	0.05	

Window の下限は明確でない場合が多いが, Mo が低く Ta が高い SC-59, SC-60 では明らかに共晶 γ' の固溶温度が高く熱処理 Window が狭い. しかし Ta が高目でも Mo 量の高い SC-55 では熱処理 Window が広いことが認められる.

試料の熱処理後の SEM 組織を Photo. 1 に示す. W の高い SC-56 では α -W の析出が認められたが, 他の合金には認められなかった. γ' の形態は, SC-53, SC-58 では規則的に配列しているが, 高 W 側の SC-51, SC-56 ではやや規則性がくずれると共に粗大化し, また高 Ta 側の SC-55, SC-60 では球状化かつ粗大化している. このような γ' の形態の変化は Fig. 2(c)における LM の等高線の挙動とよく対応し, LM の絶対値が大きいほど γ' の粗大化が進んでいる. また, クリープ破断 (1040°C-206 MPa) 後のマイクロ組織観察の結果, 熱処理後には α -W の析出が見られなかった SC-51, SC-57 合金に α -W の析出が認められた.

以上の, α -W の析出および熱処理 Window に関するマイクロ組織的特徴を Fig. 3 の三角座標上に示す. Fig. 3 より高 W 領域では α -W の析出が起こりやすいこと, また高 Ta 領域では熱処理 Window が狭いこと, および W, Ta を減少させ Mo を増やすと組織安定領域が広がることから明らかである. なお, α -W の析出領域は, Fig. 2(e)に示す S. L. I. の高い領域によく対応している.

各試料の結晶方位と 1040°C-206 MPa におけるクリープ破断時間を Fig. 5 に示す. クリープ破断時間は結晶方位の影響を受け, 通常は [001] 付近の方位がすぐれている. 従って異なった結晶方位を持つ試料間で合金の比較をするのは難しいが, SC-53①, SC-58①, ⑤

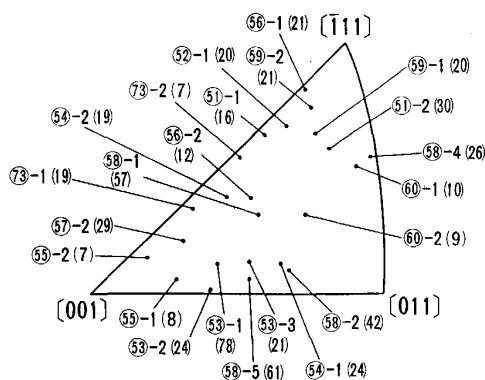


Fig. 5. Creep rupture lives (h) of the experimental alloys at 1040°C-206 MPa are shown in parentheses. The circled numbers correspond to the alloy numbers shown in Table 2. The specimen numbers are shown beside the alloy numbers.

が結晶方位は [001] にあまり近くないにもかかわらず比較的長い破断時間を示した.

4.2 組織要因パラメーターの限定

$$(1) N_v^c - \bar{N}_v$$

2.1(1)で述べた理由から, -0.1 以上と限定した.

$$(2) \gamma, \gamma' \text{ 相の固溶強化}$$

$(a\gamma + a\gamma')/2$ の値の大きい領域がクリープ破断強度を高めるのに有利と考えられ, またその値がやや小さい SC-73 のクリープ破断強度も特に高くないので, $(a\gamma + a\gamma')/2 > 0.3586 \text{ nm}$ と限定した.

$$(3) \gamma, \gamma' \text{ 相の格子定数ミスマッチ (LM)}$$

前述のように LM の絶対値が大きい合金では γ' が粗大化しクリープ破断強度も小さい. 従って, LM の絶対値の上限を 0.001 nm とした.

$$(4) \text{ 固相線温度 (TS)}$$

W が低く, Ta が高い領域では固相線温度が低下し, 共晶 γ' の固溶温度が高いため熱処理 Window が狭くなる. 固相線温度が高いことは, 熱処理上有利であるので $TS > 1365^\circ\text{C}$ とした.

$$(5) \text{ 固溶限指数 (S. L. I.)}$$

前述のように S. L. I. の高い領域は α -W の析出に対応しており, 長時間加熱中の α -W の析出を防ぐために S. L. I. を 1.14 以下とした.

$$(6) \text{ 有望組成領域}$$

(1)~(5)の制限を SW-STa-SMo 三角座標上に表すと Fig. 6 が得られ, 図中斜線で示した領域が有望組成を示している.

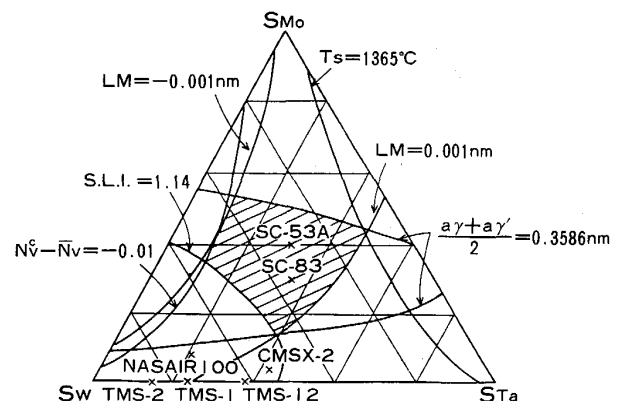
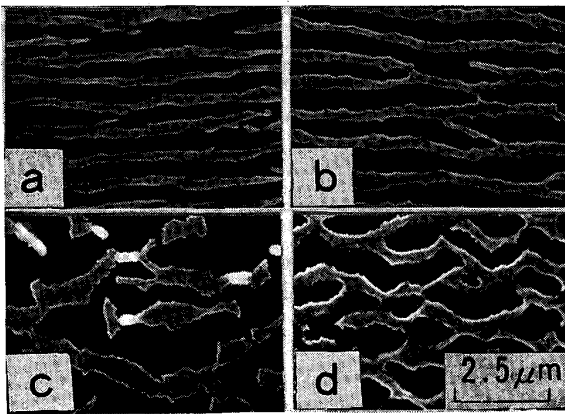


Fig. 6. Hopeful SW, STa and Smo region (shaded area) and the location of two selected alloys (SC-53 A and SC = 83), conventional alloys (NASAIR 100 and CMSX-2) and the alloy developed by NRIM (TMS alloys).

Table 3. Creep rupture properties of SC-53 A, SC-83, SC-51 and SC-55 at 1 040°C-137 MPa.

Alloy No.	Heat No.	Life(h)	El.(%)	Red.(%)
SC-53A	RV575	2 481.8	4.6	17.5
		2 403.9	5.8	16.9
SC-83	RV795	3 107.2	4.8	14.4
		1 746.1	7.5	28.6
SC-51	RV350	116.9	19.6	58.6
SC-55	RV571	81.1	25.0	59.0



a: SC-53 A b: SC-83 c: SC-51 d: SC-55

Photo. 2. SEM microstructures of creep-ruptured specimens. Stress axis is vertical.

5. 有望合金の特性および考察

Fig. 6 の有望組成領域からほぼその中心に位置する合金として SC-53 A, SC-83 の 2 合金を選び、試料軸方向の結晶方位が [001] より 10° 以内の単結晶試料を作製してその特性を評価した。なお Fig. 6 の有望組成領域の中央付近では $S. I.$ を 1.4~1.5 に増加しても α -W の析出は見られず、また種々の制限に対してもすべて満たすことを確認したので、SC-53 A では $S. I.$ を 1.4, SC-83 では $S. I.$ を 1.5 とした。SC-53 A, SC-83 のメルティングストックの化学成分を Table 2 に示す。

なお、比較のため有望組成領域をはずれる SC-51, SC-55 の 2 合金についても同様の単結晶試料を作製し、特性を評価した。SC-51, SC-53 A, SC-55 はほぼ同じ Mo 量で、SC-51 は Ta 無添加で LM が -0.0015 nm, SC-53 A は LM が 0.0002 nm, SC-55 は W が無添加で LM が 0.0018 nm であり、同一結晶方位での LM の差による Raft 組織の違いが比較できる。

1 040°C-137 MPa におけるクリープ破断試験結果を Table 3 に示す。SC-51, SC-55 に比べ SC-53 A,

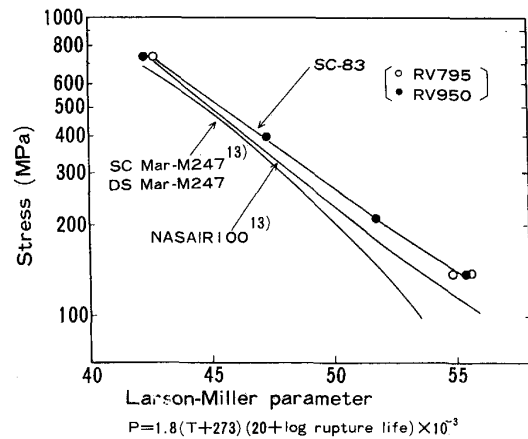


Fig. 7. Larson-Miller parameter curves of SC-83, NASAIR 100 and Mar-M 247.

SC-83 の破断時間は大幅に長い。クリープ破断後の SEM 組織を Photo. 2 に示す。観察位置は、破断部より試験片長手方向に約 10 mm の位置であり、破断による変形をあまり受けていない部分である。SC-51 では細かい α -W の析出が見られるが、他の合金には見られない。Raft 組織は全合金に見られるが SC-51, SC-55 の Raft 組織は不完全である。SC-51 で Raft 組織の形成が不完全であるのは LM が負に大きすぎるため、時効処理の過程で γ' が粗大化し Raft の間隔が広がると共に、 γ, γ' 界面に転位網が形成されて γ' の立方体形状がくずれ、Raft 形成の駆動力が小さくなったため²⁸⁾と考えられる。一方 SC-55 は LM が正の値であるにもかかわらず、不完全ながら Raft が形成されていた。これは γ と γ' の熱膨張係数の違いにより高温では LM が負になるためであると推測される²⁴⁾²⁵⁾²⁹⁾が確証はない。これに反し、適切な LM 値を持つ SC-53 A, SC-83 共、Raft 組織はよく発達しクリープ破断強度は高い。このことは前述の LM の制限は妥当であったことを示す。

Fig. 7 に開発合金 SC-83 のクリープ破断強度と Larson-Miller パラメーターの関係を既存合金 Mar-M 247 および NASAIR 100¹³⁾と比較して示す。SC-83 は既存合金を大きく上回るクリープ破断強度を有している。

SC-53 A, SC-83 の熱処理 Window は、測定の結果両合金共約 75°C (1 270~1 345°C) と広く、また 850°C, 900°C でそれぞれ 500 h の加熱後にも、 α -W, σ 相共に観察されず、両合金共組織安定性にすぐれていることが確認された。

以上の結果、Fig. 6 に示した有望組成領域の合金が組織安定性にすぐれ、クリープ破断強度も既存合金の

チャンピオンデータともひけを取らないことが明らかとなつた。Fig. 6 には既存合金 NASAIR 100, CMSX-2 および金属材料技術研究所の開発合金 (TMS alloy) の位置も示した。これらの合金は、Cr 量および S. I. 値が本合金系とはやや異なりまた Ti, Co を含む合金もあるので厳密には同じ座標上に表示できない。しかし少なくともこれらの合金の S. L. I. 値は本座標系の位置に対応するか、より高い位置を示す。このことは既存合金は α -W 相析出を起こしやすい領域に位置しており、組織安定性に欠けていることを示唆する。これに対し本合金は組織安定領域にあるので、特性のばらつきに対する信頼性や長時間使用に対する信頼性も高いと予測され、単結晶合金として実用的に非常に有望である。

6. 結 言

クリーブ破断強度および組織安定性にすぐれた単結晶合金を開発することを目的に Mo の効果に着目して、Ni-Cr-Al-W-Ta-Mo 系合金について合金設計を行い以下の結果を得た。

(1) 従来用いられていた組織要因パラメーターに加え、単結晶合金に特有の熱処理組織に関する要因をパラメーター化して合金設計に用いた。

(2) 三角座標上での組織要因パラメーターの分布を計算し、実験的検討と合わせて組織要因パラメーターの制限を明確にし有望組成領域を見出した。この領域は、従来合金に比較し Mo を多く含むことを特徴とする。

(3) 有望組成領域より選んだ開発合金は、組織安定性にすぐれ、かつ既存合金を大幅に上回るクリーブ破断強度を示した。

文 献

- 1) 渡辺力蔵: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 369
- 2) R. F. DECKER: Steel-Strengthening Mechanisms (1970), p. 147 [Climax Molybdenum Co.]
- 3) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2889
- 4) W. WALLACE: Met. Sci., 9 (1975), p. 547
- 5) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2274
- 6) 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2405
- 7) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1059
- 8) T. YAMAGATA, H. HARADA, S. NAKAZAWA, M. YAMAZAKI and Y. G. NAKAGAWA: Proc. the 5th Int. Symp. on Super-alloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 157 [ASM]
- 9) T. YAMAGATA, H. HARADA, S. NAKAZAWA and M. YAMAZAKI: Trans. Iron. Steel Inst. Jpn., 26 (1986), p. 638
- 10) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1441
- 11) 湯川夏夫, 森永正彦, 江崎尚和, 井上 聡, 佐守昭治, 馬場 昭: 鉄と鋼, 72 (1986), S 587
- 12) H. HARADA, M. YAMAZAKI, Y. KOIZUMI, N. SAKUMA, N. FURUYA and H. KAMIYA: Proc. Conf. on High Temperature alloys for Gas Turbines 1982, ed. by R. BRUNETANT *et al.* (1982), p. 721 [D. Reidel Publishing Co.]
- 13) T. E. STRANGMAN, G. S. HOPPIN III, G. M. PHIPPS, K. HARRIS and R. E. SCHWER: Proc. the 4 th Int. Symp. on Superalloys, ed. by J. K. TIEN *et al.* (1980), p. 215 [ASM]
- 14) K. HARRIS, G. L. ERICKSON and R. E. SCHWER, ASME Paper # 83-GT-244
- 15) K. HARRIS, G. L. ERICKSON and R. E. SCHWER: Proc. the 5 th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 221 [ASM]
- 16) 大野文博, 渡辺力蔵: 鉄と鋼, 72 (1986), S 1509
- 17) S. OCHIAI, Y. OYA and T. SUZUKI: Bull. P. M. E. (T. I. T.), 52 (1983), p. 1
- 18) 原田広史, 山崎道夫, 小泉 裕: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1049
- 19) D. D. PEARSON, B. H. KEAR and F. D. LEMKEY: Proc. Int. Conf. on the Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, ed. by B. WILSHIRE *et al.* (1981), p. 213 [Pineridge Press]
- 20) R. A. MACKAY and L. J. EBERT: Proc. the 5th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 135 [ASM]
- 21) M. V. NATHAL and L. J. EBERT: Scr. Metall., 17 (1983), p. 1151
- 22) M. V. NATHAL and L. J. EBERT: Metall. Trans. A, 16 (1985), p. 427
- 23) P. GARON and T. KHAN: Mater. Sci. Eng., 61 (1983), p. 173
- 24) A. FREDHOLM and J. L. STRUDEL: Proc. the 5 th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 211 [ASM]
- 25) M. V. NATHAL, R. A. MACKAY and R. G. GARLICK: Mater. Sci. Eng., 75 (1985), p. 195
- 26) F. A. SHUNK: Constitution of Binary Alloys, second supplement (1969)[McGraw-Hill Book Co.]
- 27) M. HANSON: Constitution of Binary Alloys, second ed. (1958) [McGraw-Hill Book Co.]
- 28) 大野文博, 渡辺力蔵, 吉成 明: 鉄と鋼, 73 (1987), S 1207
- 29) T. KHAN, P. CARON and C. DURET: Proc. the 5th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 145 [ASM]
- 30) Y. MISHIMA, S. OCHIAI, M. YODOGAWA and T. SUZUKI: Trans. Jpn. Inst. Met., 27 (1986), p. 41
- 31) Y. MISHIMA, S. OCHIAI, N. HAMAO, M. YODOGAWA and T. SUZUKI: Trans. Jpn. Inst. Met., 27 (1986), p. 656