

酸化物分散強化型ニッケル基超合金の開発

論 文

川崎要造*・楠 克之*²・中沢静夫*・山崎道夫*²

Development of Oxide Dispersion Strengthened Nickel-base Superalloy

Yōzō KAWASAKI, Katsuyuki KUSUNOKI, Sizuō NAKAZAWA and Michio YAMAZAKI

Synopsis :

An oxide dispersion strengthened (ODS) nickel-base superalloy, TMO-2 which has an extremely high creep strength, has been developed by employing a matrix with a composition modified from that of a high temperature strength cast alloy previously developed based on the alloy design method of our institute.

(1) The ODS superalloy TMO-2, when processed by mechanical alloying using nickel pellets of 3-7 mm ϕ as balls in the attritor, consolidation by extrusion, and isothermal annealing, showed a creep rupture life of 3 500 h under a test condition of 1 050°C and 16 kgf/mm².

(2) Another batch of ODS superalloy TMO-2, processed by mechanical alloying using steel balls of 9.5 mm ϕ in the attritor, consolidation by extrusion, zone annealing, and solution and aging heat treatment, showed a creep rupture life of 7 476 h under the same test condition of 1 050°C and 16 kgf/mm² as in (1) above.

(3) In some of long-time crept specimens of alloy TMO-2, the needle-like M₆C has been developed. This is not harmful for creep rupture life but shows elongation values lower than those of specimens of (1) and (2) above.

Key words : ODS superalloy ; alloy design ; mechanical alloying ; unidirectional recrystallization ; creep rupture propertie ; M₆C carbide.

1. はじめに

BENJAMIN¹⁾は”機械的合金法 (Mechanical Alloying)”という新しい製造法を開発し、酸化物で分散強化し (Oxide Dispersion Strengthened=ODS, 以下 ODS という), 更に γ' 相で析出強化した ODSNi 基超合金を, 初めて製造した. BENJAMIN と BONFORD²⁾は ODS 超合金の高温強度に及ぼす酸化物の量と粒径の効果を調べた. CAIRNS ら³⁾は, ODS 合金に, 帯域焼鈍を適用して, 粒界の GAR (Grain Aspect Ratio) を大きくして, 応力破断強度を高くした. これらの事実を用いて, INCO 社は, INCONEL Alloy MA 6000 という高温強度の高い合金を開発した⁴⁾.

GESSINGER⁵⁾によると, ヨーロッパの COST-50 の ODS 開発研究で, IN-738 に Y₂O₃ を分散した合金を, 機械的合金法で製造し, 等温焼鈍だけで GAR が 4.5 の組織作り, 鑄造材と同程度の破断特性を得ている.

KANG と BENN⁶⁾は, W と Mo の多い, γ' 量が 70 %

の中低温強度の高い合金を開発している. この合金は, MA 6000 と比べると, 高温強度は劣るが, 中低温度強度は優れた合金である.

原田と山崎ら⁷⁾⁸⁾は, γ' 相析出強化 Ni 基合金の γ' - γ 2 相合金設計法を開発し, 主として普通鑄造のプロセスのため多くの合金を試作し, 改良を重ねて, 設計法を確立し, 一方種々の材料特性を重回帰で求めて, 材料特性の良好な, 強度の高い合金を開発した.

KUSUNOKI ら⁹⁾は, 上記の設計を用いて, γ' 量を 65 % に固定し, W, Ta, Mo の量比を変えた普通鑄造合金を作つて, 機械的特性を調べて, クリープ強度におよぼす元素の効果が, W, Mo, Ta の順になっていることを見出した. ここで開発した合金の中には, 既存合金で一番強度の高い NASAIR-VI より高い強度のものもある.

この研究の目的は, MA 6000 が, 我々の研究所で開発している鑄造合金と比べて, 固溶強化の程度が少ないので, もつと固溶強化して高温強度の高い ODS 合金を開発することにある.

昭和 59 年 4 月・60 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 4 月 20 日受付 (Received Apr. 20, 1988)

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

*² 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical compositions of alloys and consisting phases.

Alloy	γ'	Unit	Ni	Al	Co	Cr	Ti	Ta	W	Zr	Mo	Hf	C	B	Y ₂ O ₃
TM-220	65	wt%	85.9	4.9	9.0	5.2	1.0	3.7	14.6	0.05	1.8	0.8	0.10	0.01	—
TM-303	55	wt%	59.0	4.3	9.9	6.0	0.8	4.8	12.5	0.05	2.0	0.6	0.05	0.01	—
TMO-2	55	wt%	59.0	4.2	9.8	5.9	0.8	4.7	12.4	0.05	2.0	—	0.05	0.01	1.1
γ'	phase	at%	65.0	16.4	7.8	2.7	1.8	2.4	3.4	0.0	0.5	—	—	—	—
γ	phase	at%	62.9	2.7	13.9	12.6	0.2	0.6	5.0	0.0	2.2	—	—	—	—
MA-6000	52	wt%	69.5	4.5	—	15.0	2.5	2.0	4.0	0.15	2.0	—	0.05	0.01	1.1
γ'	phase	at%	72.8	15.5	—	3.9	5.2	0.8	0.8	0.0	0.5	—	—	—	—
γ	phase	at%	62.7	3.5	—	29.6	0.5	0.2	1.4	0.0	1.9	—	—	—	—

Table 2. Parameters calculated from alloy design.

Parameter	TM-303	MA 6000 C
Density	8.98(8.76**)	8.20(8.11**)
MCTLE	14.1	14.8
SI	1.27(γ')0.79(γ)	0.96(γ')0.61(γ)
N_v	2.37(γ')1.83(γ)	2.32(γ')2.27(γ)
(N^c-N_v)	0.00	0.22
LM	0.0124	0.0002
Solvus (°C)	1203*(1130**)	1165**
Solidus (°C)	1334*	1296**

MCTLE: Mean Coefficient of Thermal Linear Expansion

SI: Solubility Index

 N_v : DECKER's electron vacancy number N^c-N_v : BARROWS-NEWKIRK's number

LM: Lattice Misfit

* Measured values of cast materials

** Measured values of ODS materials

2. ODS 超合金への普通鑄造超合金設計法の適用

ODSNi 基超合金の主成分は、酸化分散物の有無や C, B, Zr 等の粒界強化元素の量などを除くと、普通鑄造超合金のそれとあまり変わらないと考えられる⁴⁾。それで ODSNi 基超合金の開発には、金属材料技術研究所で開発された普通鑄造超合金設計法⁷⁾⁸⁾⁹⁾をそのまま適用した。Ni 基超合金は、高温で強度の高い γ' 相 (L1₂ 規則構造の Ni₃Al) を基本とする相を含んだ 2 相合金で、両相は多くの元素で固溶強化されている。

ODSNi 基超合金の組成は、既存合金 NASAIR-VI より高強度である金属材料技術研究所で開発した普通鑄造合金 TM-220 (文献 9 の e 合金) の組成をもとに、ODS 合金の特性を考慮して、 γ' 相組成や γ' 相量を修正した TM-303 合金を母相に決めた。これらの組成と、これを基にした ODS 合金 TMO-2 と各相の組成を、Table 1 に、合金設計の際に求められた数値の一部を、Table 2 に示した。この合金設計は、次の項 2.1~2.7 の要素を考慮して行つた。

2.1 γ と γ' 両相の組成と比重

ODS 合金の γ' 相の組成は、TM-220 のそれを基本に、耐食性を高めるために W を減らし、延性を改善するために Cr, Ta を増やした組成である。クリープ強度は、 γ' の量が増えると、高くなるが、伸びが減る⁷⁾ので、 γ' 量を 65% から 55% に減らした TM-303 合金を母

相に用いた。

2.2 γ と γ' 両相の固溶強化元素量

合金の機械的特性に悪影響を与える金属間化合物や元素単体相が生成しないように、 γ' 相の固溶指数 (SI; γ' 相中の各元素の濃度をその元素の γ' 相中への固溶限で割つた値の総和) を、1.3 以下になるように用いている¹⁰⁾。TM-303 の γ' 相の SI 値は、1.27 で固溶強化が十分されているが、MA 6000 のそれは、0.96 で、固溶強化が少ない。

2.3 脆い σ 類似相の生成の有無

この判定基準として、PHACOMP (Phase Computation) という、半経験的電子論に基づく手法があつて、DECKER¹²⁾ (N_v) と BARROWS と NEWKIRK¹³⁾ (N^c-N_v) の提案したものを用いている。楠ら¹⁰⁾ は、これらの値について検討して、 N_v 値は、2.4 以下にし、 N^c-N_v 値は、0.0-0.1 で+の値ほどよいとされている。TM-303 は、この範囲に入っている。

2.4 γ と γ' 両相の格子ミスマッチ

格子ミスマッチは、 γ と γ' 相の格子定数の差を、両相の格子定数の平均値で割つた値である。合金を高温で長時間使用すると、 γ' 相がこのひずみを駆動力として粗大化し、組織の劣化が起こりやすい¹⁴⁾。それで許容される格子ミスマッチの上限を、0.001 前後としている。TM-303 は、0.0124 で多少大きい。

2.5 C, B, Zr 等の粒界強化元素量

ODS 合金は、熱処理によって、粒を粗大化して使用する。それで、過剰な粒界強化元素があると、PPB (Prior Particle Boundary) の消滅を遅らせ、結晶粗大化を妨げることから¹⁵⁾、これらの元素の必要量は、鑄造合金のその値の範囲の中で、小さい値に設定した。

2.6 密度や熱膨張係数等の物性値

高温回転体であるタービン翼として合金を使用する場合、これらの物性値は、小さいほうがよい。TMO-2 の密度は、MA 6000 のそれに比べると大きい。

2.7 分散酸化物の種類、粒径、量等

イットリヤの生成自由エネルギーは、ランタン酸化物、セリヤ、アルミナ等のそれより大きい値で、安定である

ので使用した。ODS 合金強度は、酸化物の量や粒径に対して緩やかに依存している²⁾ので、詳細な実験を行わず、MA 6000 合金と同程度とした。すなわち、粒径は 18 nm、量は 1.1 wt% にした。

3. 実験方法

3.1 ODS 材の製造

ODS 材の製造は、BENJAMIN¹⁾の機械的合金法 (Mechanical Alloying) を用いて行つた。

原料粉末は、カーボニル・ニッケル粉末 (INCO, #123, 3-7 μm, 0.1 wt% C), Co, Mo, Ta (-44 μm), W (-63 μm), Cr (-73 μm), 粉碎して作つた母合金粉末 (Ni-48 Al, Ni-18 Al-28 Ti, Ni-28 Zr, Ni-14 B (-73 μm)), およびイットリヤ微粉末 (18 nm) を用いた。

TMO-2 の組成になるように、これらの原料粉を配合し、普通ボール・ミルで、4 h 均一混合処理した。この粉末を、Table 3 の条件で、アトライター (三井三池製 MA-1D または MA-5D) を用いて、BN-2-1, BN-2-2, BN-19 (MA-1D), BN-6 および BN-S (MA-5D) の 5 チャージを加工した。この加工条件は、Ar ガス中で 50 h (BN-19 のみ N₂ ガス中, 48 h) 機械的に混合して、粉末 (以下複合粉という) をつくつた。アトライターのボールに、Ni ペレット (溶解原料用の Ni ペレットから選んだ 3-7 mmφ, BN-2-1 と BN-2-2) と鋼球 (9.5 mmφ, BN-19, BN-6 と BN-S) と用いた。TMO-2 は、MA 6000 より高融点金属が多いので、アトライター加工を MA 6000 の報告値より 8-10 h 長く行つた。

複合粉の固形成形は、押出加工で行つた。複合粉は、軟鋼缶 (外径 70 mm, 内径 56 mm) に充填し、400°C, 2.6×10⁻² Pa の真空中で、30 min 脱ガスし冷却して、溶接 (2-1 と 2-2 は電子ビーム, その他は信木らの方法¹⁶⁾を用いた TIG) で、封入した。この軟鋼缶は、1080°C, 2 h 保持 (6-3 のみ 1050°C) し、押出し比 15:1 (BN-2-1 のみ 19:1) で、ラム速度 80 cm/s (2-1, 2-2, 19) と 40 cm/s (6-2, 6-3, S) の押出条件で、押出成形して ODS 材を製造した (BN-6 から 2 本軟鋼缶を作る)。

3.2 試験方法

ODS 合金の母相の強さを比較するため、イットリヤを含まない TM-303 とイットリヤを除いた MA 6000 の母相 (以後 MA 6000 C という) を普通鑄造して、クリープ特性を調べた。鑄造合金の試験片は、高周波真空溶炉で融点より、150°C 高い温度で、ロストワックスに鑄込んで作つたもので、ねじのある、6 φ で、平行部長さ、36 mm のものである。ODS 合金は、押出し後、等温焼鈍と帯域焼鈍を行つた。帯域焼鈍熱処理 (ZA) は、押出し ODS 合金棒を固定して、1 ターンの高周波コイルを 100 mm/h の速度で移動して行つた。この際最高温度は 1300°C で行つた。帯域焼鈍した試料の熱処理は、1300°C×1 h と 1300°C×0.5 hAC+1080°C×4 hAC+870°C×20 hAC (AC: 空冷) とで行つた。

ODS 材を熱処理した後、クリープ試験片は、ねじなしの、平行部 4 φ×16 mm, 肩を 5 R に機械的に加工した。クリープ試験は、大気中で、荷重前 20 h, クリープ試験温度に保持した後、肩に荷重を掛けて行つた。

硬さは、300 gf, 15 s の条件で測定した。試料表面組織は、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-T20) で、内部組織は、電子顕微鏡 (日立製 H-700 H) で観察した。電子顕微鏡試料は、-20°C 電解液 (10% HClO₃+90% C₂H₅OH) 中、15 V の条件で電解研磨した。

複合粉や試料は、X線で回折図形を測定した。結晶方位は背面ラウエ法で決めた。炭化物の定量分析には、EDAX と EPMA を用いた。

4. 実験結果

4.1 鑄造合金のクリープ特性

TM-303 と MA 6000C (MA 6000 から Y₂O₃ を除いた合金) の鑄造合金のクリープ特性を Table 4 に示す。TM-303 のクリープ寿命は、MA 6000C のそれより長く、伸びはほぼ同じである。破断は粒界で起きている。

4.2 アトライター加工粉末

TMO-2 のアトライター加工粉末の組織は、BENJAMIN¹⁷⁾のそれとほとんど同じで、粉末は、球状が多く、フレイク状の粉末は、層状になつており、それは、

Table 3. Attritor processing.

Type	MA-1 D	MA-5 D
Tank volume	5.5 l	23.5 l
powder	1.1-1.2 kg	5.2 kg
Ball	17.5 kg Ni 3-7 mm φ	85 kg
Agitator	Steel 9.5 mm φ 300 rpm	Steel 9.5 mm φ 200 rpm

Table 4. Creep rupture properties of cast materials of TM-303 and MA 6000 C.

Creep temperature (°C)	Condition stress (kgf/mm ²)	TM-303 life (el.) (h) (%)	MA 6000 C life (el.) (h) (%)
900	25	876(5.9)	
982	20.39	81(3.2)	14(6.8)
1000	12	815(4.9)	194(4.4)

Heat treatment ; at 1080°C for 4h+at 870°C for 20 h

Table 5. Screen analysis of powder after attrition of Alloy TMO-2 and MA 6000²⁰⁾.

Blend	+350	350/125	125/74	74/63	63/44	-44(μm)
BN-2-1	13.1	2.8	8.3	12.5	24.3	39.0(%)
BN-2-2	17.6	1.7	6.0	10.1	28.0	36.6
BN-19	2.2	21.2	29.6	18.5	18.0	7.5
BN-6	6.6	2.6	39.0	19.9	21.5	10.4
MA 6000	3.4	46.5	31.6	11.8*		6.7

* 74/44

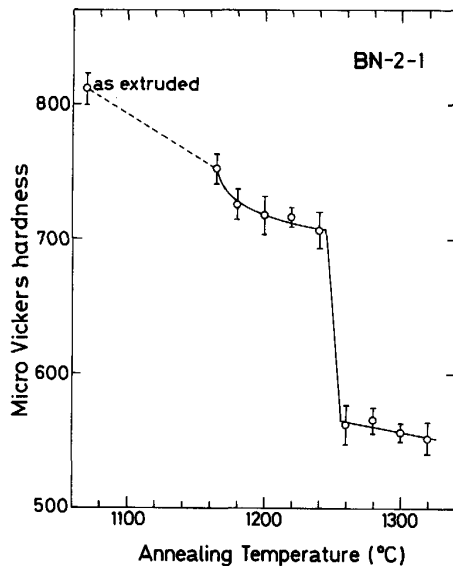


Fig. 1. A relation between micro Vickers' hardness and the temperatures of heat treatment of extruded material BN-2.

加工中にボール間で、加工、粉碎、そして接合が起きていたことを示している。これらの機械的合金化過程の詳細は、多くの文献¹⁾¹⁸⁾¹⁹⁾に報告されている。

TMO-2 のアトライター加工粉末の粒度分布を Table 5 に示す。小型のアトライター (MA-1D) で、Ni ボールを用いて加工した BN-2 の粒度は、大きいスチールボールを用いた BN-19 のそれより細かい。

大型アトライター (MA-5D) で、スチール・ボールを用いて加工した BN-6 の粒度は、BN-2 と BN-19 の粒界の間にあるが、BN-19 に近く、粗い。ボールが大きくなると、粒度は粗くなる傾向がある。TMO-2 の粒度は、MA 6000 のそれ²⁰⁾ と比べると細かい。

アトライター加工粉末の X 線回折は、主に Ni と W の低指数の近い位置にピークがみられ、FCC でも BCC 構造でもない回折図形を示した。

4.3 マイクロ・ビッカース硬度

1 cm の長さの BN-2 の押し出し材を、種々の温度で、1 h 熱処理して、マイクロ・ビッカース硬度を測定した。Fig. 1 に、測定した硬度と熱処理温度との関係を示す。



Photo. 1. A TEM microstructure of cross section of extruded material BN-2.



Photo. 2. A microstructure of longitudinal section of specimen BN-2 as heat-treated at 1260°C for 1 h.

硬度は、熱処理温度の上昇と共に、減少し、1260°C で急激に軟化して、それ以後、また徐々に減少している。次に記述するように、1260°C 以上で熱処理した試料のクリープ強度は高いが、1240°C 以下で熱処理した試料のクリープ強度は低かった。

4.4 クリープ特性

4.4.1 等温熱処理試料

(1) BN-2 試料

BN-2 の押し出し材の横断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 微細組織を、Photo. 1 に示す。押し出し材の組織には、約 0.2 μm の微細結晶粒と、多くの転位および双晶が観察できる。

1280°C、1 h 熱処理した、クリープ試験前の BN-2 試料の縦断面の光学顕微鏡組織を、Photo. 2 に示す。組織は、幅十数 μm で、長さ数百 μm の、押し出し方向に伸びた GAR 約 20 の結晶粒から成っている。この試料の TEM 微細組織には、Photo. 1 のような微細結晶や双晶はなく、転位の少ない、 γ' の析出物と微細なイットリヤが一様に分布していた。1250°C 以上で熱処理した試

Table 6. Creep rupture properties of Alloy TMO-2 of BN-2-1 and 2-2 (Isothermal annealed).

Specimen No.	Heat treatment (°C) (h)	Creep condition (°C) (kgf/mm ²)	Life (h)	El. (%)	R. A. (%)
2-1-1	1 280 1	1 050 16	3 500	3.7	7.0
2-1-11	1 180 4 +1 280 1	1 050 16	278.4	5.9	9.1
2-2-34*	1 280 1	1 000 12	12 000	2.9	2.5
2-1-8**	1 350 1	1 000 12	37 553		
2-2-38**	1 260 16	1 000 12	36 640		
2-2-35	1 260 1	900 25	1 832		
2-2-39	1 260 16	900 25	3 151	3.8	6.0
2-1-15	1 350 1	900 25	4 685	5.6	12.6
2-1-12	1 180 4 +1 280 1	850 35	229.9	0.2	6.7

* Interrupted on creep test

** On testing (1988 1 23)



Photo. 3. A microstructure of longitudinal section of the fractured part of BN-2-1 after 3 500 h under the creep condition of 1 050°C, 16 kgf/mm². Stress-axis is horizontal.

料は、X線回折で、220 回折線が高く、220 繊維集合組織が顕著になっていた。

BN-2-1 と 2 の 200 h 以上の寿命のあつた試料のクリープ特性を、Table 6 に示す。1 260°C 以上で熱処理した試料は、1 000 h 以上の寿命を示す。1 180°C×4 h + 1 280°C×1 h の 2 段階熱処理した試料は、200 h 以上の寿命があつた。1 180°C×1 h や 1 220°C×1 h の 1 段階熱処理した試料や、1 180°C×1 h や 1 220°C×1 h と 1 280°C×1 h の 2 段階熱処理した試料のクリープ寿命は数 10 s と短く、荷重を掛ける途中で破断する試料もあつた。

Photo. 3 は、1 260°C×1 h 熱処理して、1 050°C, 16 kgf/mm² のクリープ試験条件で、3 500 h の寿命の試料の縦断面の破断部の組織である。応力軸は水平方向である。γ' 析出相が、変形中に成長してラフト構造を作り、後述するように大きい結晶粒の試料で測定した結果から、この方向が、{111} すべり面に沿っていることが分かった。試料は長時間大気中に晒されたため、外周部(写真上部)は酸化されて、Al がぬけ、γ' 析出相がなくな



Photo. 4. A TEM microstructure of cross section of the fractured part of the same specimen as that of Photo. 3.

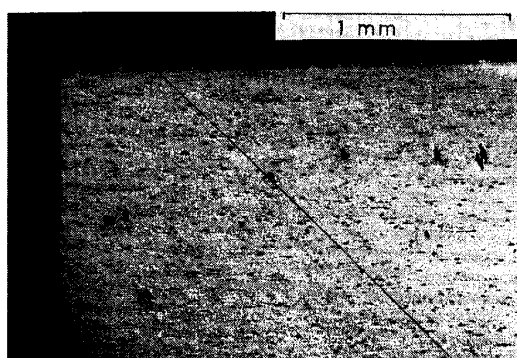


Photo. 5. A microstructure of longitudinal section of the fractured part of BN-2 after 18 s under the creep condition of 1 000°C, 12 kgf/mm². Stress axis is horizontal.

り、カーケンダルボイドが多数作られている。Photo. 2 と 3 と比べると、結晶粒が変形中に成長しているのが分かる。

Photo. 4 は、Photo. 3 と同じ試料の横断面の TEM 微細組織である。1 260°C×1 h 熱処理によつて、押し出し材に見られた微細結晶粒は、2 次再結晶で粗大化していることが分かる。イットリヤが一様に分散していて、転位がイットリヤに引つ掛つて止められている。

約 300 h の寿命を示した試料は、長時間寿命を示した試料と比べて、大きい結晶粒の、小さい GAR の組織であつた。

Photo. 5 は、1 220°C×1 h 熱処理して、1 000°C, 12 kgf/mm² のクリープ条件で、18 s の寿命と 76 % の伸びを示した試料の縦断面の破断部の組織である。組織は 1 次再結晶の細かい結晶粒からなり、超塑性的な変形挙動を示した。このように 1 260°C 以下で 1 度熱処理を



Photo. 6. A microstructure of longitudinal section of the fractured part of BN-2 under the creep condition of 1050°C, 35 kgf/mm². Stress axis is horizontal.

Table 7. Creep rupture properties of Alloy TMO-2 of BN-6 and 19. Zone annealed and heat treated at 1300°C for 1h.

Blend No.	Specimen No.	Creep condition (°C)	Creep condition (kgf/mm ²)	Life (h)	El. (%)	R. A. (%)	L-M* parameter
BN-6	6-2-1 Z	1050	16	4992	1.3	4.9	31 352
	6-2-2 Z	850	35	829	1.1	4.5	25 735
	6-3-1 Z	1050	16	9434	1.7	3.1	31 719
BN-19	6-3-2 Z	850	35	716	1.2	3.8	25 666
	19-1 Z	1050	16	3773	1.3	1.7	31 192
	19-2 Z	850	35	529	2.8	5.5	25 518

* L-M : LARSON-MILLER

すると、2次再結晶が妨げられて、1次再結晶粒の微細組織となり寿命は短くなる。

(2) BN-6 と 19 試料

1300°C×1h の等温熱処理した BN-6 と 19 の試料は、1050°C, 16 kgf/mm² のクリープ条件で、荷重を掛ける途中で破断し、850°C, 35 kgf/mm² では、高々二十数時間の寿命しか示さなかつた。

Photo. 6 は、BN-6 を 1300°C×1h の等温熱処理して、1050°C, 16 kgf/mm² のクリープ条件で、荷重中破断した試料の縦断面の破断部の光顕組織である。組織は大きい結晶粒からなり、GAR は、約2と小さい。等温熱処理した BN-19 も、これと似た組織であつた。このように BN-6 と 19 の組織は、BN-2 の大きい GAR の、小さい結晶粒の組織とは違つていた。これはアトライター加工粉末の粒径の違いから生じていると考えられる。

4・4・2 帯域焼鈍熱処理材

(1) BN-6 と 19 試料

帯域焼鈍熱処理によつて、長く伸びた、大きい結晶粒の組織が作られる。帯域焼鈍熱処理後、1300°C×1h の等温熱処理した試料のクリープ特性を、Table 7 に示す。これらの試料の寿命は、等温熱処理材のそれより長く、

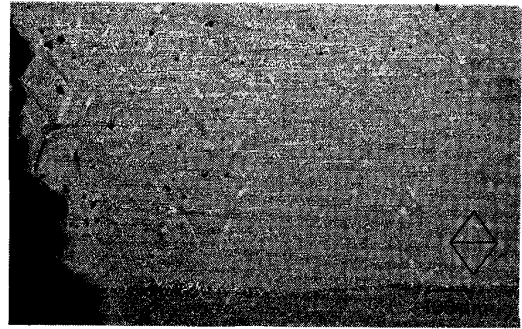


Photo. 7. A microstructure of longitudinal section of the fractured part of BN-6-3-1z after 9434 h under the creep condition of 1050°C, 16 kgf/mm². Stress axis is horizontal.

Table 8. Creep rupture properties of Alloy TMO-2 of BN-S. (Zone annealed and heat treated at 1300°C for 0.5 h + at 1080°C for 4 h + at 870°C for 20 h).

Specimen No.	Creep Temperature (°C)	Creep condition Stress (kgf/mm ²)	Creep Life (h)	rupture El. (%)	properties R. A. (%)	L-M* parameter
S-1z	1050	16	7476	4.1	8.8	31 585
S-5z	1050	18	1590	4.6	8.2	30 695
S-4z	960	23	1622	3.6	5.7	28 618
S-2z	850	35	1126	4.7	8.7	25 887
S-3z	850	40	102.6	4.8	8.5	24 719

* L-M : LARSON-MILLER

非常に改善されている。等温焼鈍した BN-2 と比べても、1050°C, 16 kgf/mm² のクリープ条件では、寿命は改善されているが、伸びは小さい。

Photo. 7 は、1050°C, 16 kgf/mm² のクリープ条件で 9434 h の寿命の試料の縦断面の破断部の SEM 微細組織を示す。長く伸びた析出物が多数発生して、破断がこれらの析出物に沿つて起こつている。分析の結果、これらの析出物は、(Ni_{1.5}W₂Mo_{0.8}Cr_{0.7}Co_{0.6}Ta_{0.2})C_{0.2} に近い組成を示し、M₆C と同定するには炭素量が少ないことが分かつた。

Photo. 7 の結晶粒の面の方位は、{110} で、すべり面 {111} の八面体で表してある。これらの析出物の晶癖面は、{111} 面の近くにあるが、{100} 面にあると考えられるものもある。しかもこれらの面からずれている。

(2) BN-S 試料

帯域焼鈍熱処理後、1300°C×0.5h+1080°C×4h+870°C×20h の γ' 相溶体化時効熱処理をした。X線回折で、220 回折線は高く、220 繊維集合組織が顕著になり、110 規則格子線も現れ、これから求めた γ と γ' 両相の格子ミスマッチは、0.003 で、Table 2 の計算値より低かつた。これらの試料のクリープ特性を Table 8

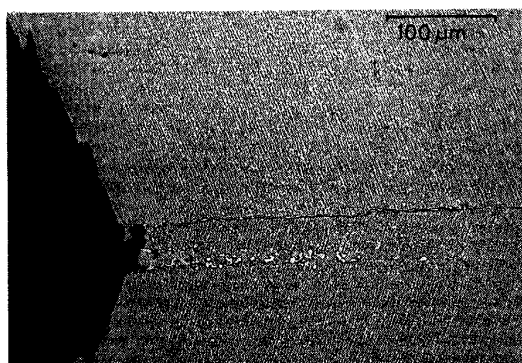


Photo. 8. A microstructure of longitudinal section of the fractured part of BN-S-4z after 1622 h under the creep condition of 960°C, 23 kgf/mm². Stress axis is horizontal.

に示す。1050°C, 16 kgf/mm² クリープ条件では、寿命は前述の試料と同程度であるが、伸びは、溶体化時効熱処理をしたため、改善されている。

Photo. 8 は、960°C, 23 kgf/mm² のクリープ条件で、1622 h の寿命の試料の縦断面の破断部の光顕微細組織である。γ' 相が伸びたラフト構造が、よく発達している。結晶粒が大きいので、ラウエ回折の結果、ラフト構造は FCC 結晶のすべり面 {111} に沿って成長していた。破断はラフトに沿って起きている。

850°C, 35 kgf/mm² のクリープ条件で、1126 h の寿命の試料の TEM 微細組織では、転位は、イットリヤに引掛かたり、γ' 析出物に止められている。

5. 考 察

5.1 ODS 材のクリープ特性

5.1.1 特徴

Fig. 2 に、鑄造合金 TM-303、等温焼鈍 ODS 材 BN-2 および帯域焼鈍 ODS 材 BN-6, -19, -S のクリープ破断強度とラーソン・ミラーパラメーターとの関係を示す。鑄造材は高温強度が低く、それにイットリヤを分散した ODS 材は、非常に高温強度が改善されている。ODS 材の 850°C 以下の強度は鑄造材それと同等か低くなる事が推察される。

5.1.2 等温焼鈍材

等温焼鈍材の BN-2 と BN-6 や BN-19 とのクリープ寿命の差は、焼鈍熱処理後の結晶粒組織の違いによる。BN-2 のアトライター加工粉末は、BN-6 や BN-19 のそれより細かく、Photo. 2 の組織は、個々の粉末が伸びた GAR が 20 ぐらいの結晶粒から成っている。BN-6 や BN-19 の組織は、GAR の 3 ぐらいの大きい結晶粒から成っている。寿命の差は、GAR の差による。BN-2

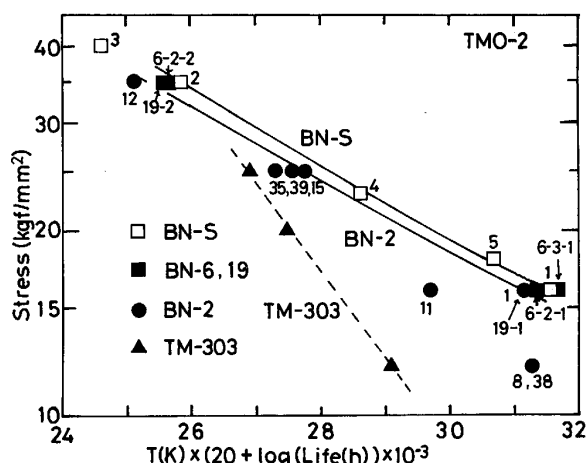


Fig. 2. Creep stresses and LARSON-MILLER Parameters estimated from creep rupture life of cast alloy TM-303 and ODS alloys of the isothermally annealed BN-2 and the zoneannealed BN-6, -19 and -S.

の結晶粒が横方向に成長しないのは、アトライター粉末が細かく、表面が酸化して、弱い PPB が作られていたと推察される¹⁵⁾。以上のように等温焼鈍材で GAR の大きい組織を再現性よく作るには、微妙な制御が必要のようで、工業的には困難と考えられる。

1000°C, 12 kgf/mm² のクリープ試験条件で、3万 h 以上の寿命を保持しているのは、Fig. 2 のラーソン・ミラー曲線から分かるように (Fig. 2 の 8, 38), 破断強度が高いためであるが、更に TMO-2 のような Al₂O₃ 型の合金では、1000°C 近くで酸化損失が一番少なくなり²¹⁾、このことも有効に働いている。

5.1.3 帯域焼鈍材

BN-6 や BN-19 は、帯域焼鈍熱処理で、結晶粒の大きい、GAR の大きい組織になり、寿命が改善されている。等温焼鈍の BN-2 と比べると、GAR は両合金共大きいですが、結晶粒が大きいので、引張応力を受ける粒界面積が少なくなり、それだけ高温強度が改善されている。しかし伸びが少ないのは、反対にこの結晶粒が大きいためと考えられる。

5.2 炭化物

観察された析出物と似た析出物は、TMO-2 の母相となつた TM-220 鑄造合金にも観察され、M₆C と同定されている⁹⁾。TMO-2 の析出物は炭素量が少ないが、炭素量の少ない M₆C の報告²²⁾ もあるので、M₆C と考えられる。

M₆C は、μ 相に変わりやすく、その N_p 値は σ 相のそれより低い値で、かつ (Mo+W/2) = 6% の条件およ

び鉄が存在するとその変態が助長されるという報告²³⁾がある。

TMO-2 の γ' の N_0 値が 2.37 で, $(Mo+W/2)=8.2$ なので, μ 相に変質する M_6C が生成しやすいと考えられる。しかしながらアトライター加工時に壁から混入する鉄は, 母相中に約 1.2% あるが, 分析の結果この炭化物にはその 1/10 しか存在せず, この点からまだ μ 相に変質していないのであろう。

BN-6 の炭化物は長時間使用中に μ 相に変わるが, BN-6 の強度は, 炭化物の観察されない BN-S のそれより高いので, あまり強度を劣化させる原因となっていないかもしれない²³⁾。

6. 結 言

金属材料技術研究所による合金設計法を用いて開発した鑄造 Ni 基耐熱超合金を, ODS 材の母相に改良設計して, 高温強度が大幅に改善された酸化物分散強化型 Ni 基超合金 TMO-2 を開発した。

(1) この合金は, 3-7 mm ϕ の Ni ペレットでアトライター加工した粉末を用いて, 押出成形し, 等温焼鈍すると, 1050°C, 16 kgf/mm² のクリープ試験条件で, 3500 h の寿命を示した。

(2) この合金は, 9.5 mm ϕ のスチールボールでアトライター加工した粉末を用いて, 押出成形し, 帯域焼鈍, 溶体化時効熱処理をすると, 同条件で 7476 h の寿命を示した。

(3) 長時間負荷を掛けた試料に, 針状の M_6C の生成がみられたが, クリープ破断寿命にはあまり影響をあたえていないが, 伸びは減少した。

本研究の遂行にあたり, 電子ビーム溶接と TIG 溶接にご協力いただいた, 入江宏定博士と信木稔博士に, アトライター加工(MA-5D)と押出加工をしていただいた, 住友電工の越智茂樹氏に, 帯域焼鈍熱処理をしていただいた, 石川島播磨重工の美野和明博士に, 深く感謝します。この研究は通商産業省工業技術院の次世代産業基盤

技術研究開発制度に基づき, 「高性能結晶制御合金の研究開発」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) J. S. BENJAMIN: Metall. Trans., 1 (1970), p. 2943
- 2) J. S. BENJAMIN and M. J. BONFORD: Metall. Trans., 5 (1974), p. 615
- 3) R. I. CAIRNS, L. R. CURWICK and J. S. BENJAMIN: Metall. Trans. A, 6 (1975), p. 179
- 4) Y. G. KIM and H. F. MERRICK: NASA CR-159493 (1979)
- 5) G. H. GESSINGER: High Temperature Alloys for Gas Turbines (1978), p. 817
- 6) S. K. KANG and R. C. BENN: Metall. Trans. A, 16 (1985), p. 1285
- 7) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 337
- 8) H. HARADA, M. YAMAZAKI, Y. KOIZUMI, S. SAKUMA, N. FURUYA and H. KAMIYA: "High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982" Proc. of a Conference (COST-50), Liege (1982), p. 721
- 9) K. KUSUNOKI, S. SUKUMA, S. NAKAZAWA and M. YAMAZAKI: High Temperature Technology, 4 (1986), p. 73
- 10) 楠 克之, 山崎道夫, 神谷久夫: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 109
- 11) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1059
- 12) R. F. DECKER: Symposium on Steel Strengthening Mechanisms, Greenwich, Connecticut, USA (1969年5月), p. 147
- 13) R. G. BARROWS and J. B. NEWKIRK: Metall. Trans., 3 (1972), p. 2889
- 14) C. T. SIMS, N. S. STOLOFF and W. C. HAGEL: Superalloys II (1987), p. 84 [John Wiley & Sons]
- 15) G. H. GESSINGER: Powdermetallurgy of Superalloys, (1984), p. 141 [Butterworth]
- 16) 信木 稔, 本多均一, 浅井義一, 小口 醇: 塑性と加工, 28 (1987-8), p. 833
- 17) J. S. BENJAMIN: Scientific American, 234 (1976) 5, p. 40
- 18) 黒石農士: 第2回次世代産業基盤技術シンポジウム, 金属・複合材料技術予稿集 (1984), p. 213
- 19) 小島重信, 海江田義也, 太田口稔, 木村秀夫: 塑性と加工, 27 (1986), p. 1196
- 20) H. F. MERRICK, L. R. CURWICK and Y. G. KIM: NASA CR-135150 (1977)
- 21) G. H. GESSINGER: Powder Metallurgy of Superalloys (1984), p. 280 [Butterworths]
- 22) Superalloys II, ed. by C. T. SIMS et al. (1987), p. 115 [John Wiley & Sons, New York]
- 23) Superalloys II, ed. by C. T. SIMS et al. (1987), p. 217 [John Wiley & Sons, New York]