

論 文

UDC 669.245 : 669.018.44-157.8

Ni 基析出強化型超耐熱合金の合金設計*

渡 辺 力 蔵**・九 重 常 男**

Alloy Design of Nickel-Base Precipitation Hardened Superalloys

Rikizo WATANABE and Tsuneo KUNO

Synopsis:

A new method of alloy design which consists of theoretical analysis and experimental examination has been applied to development of turbine blade materials of gas turbines.

Planned practical performance of the materials to be developed is settled at the beginning, and property factors affecting practical performance are analysed.

Theoretical analysis involves decision of the most promising alloy type, analysis of structural factors affecting property factors, analysis of production factors affecting structural factors, limitation of the range of the structural factors and computation of effective chemical compositions.

In experimental examination, factors which can not be determined through theoretical analysis are investigated and practically valuable alloys are finally selected from the compositions extracted through theoretical analysis.

In conclusion, 22 kinds of precipitation hardened nickel base alloys have been developed and the method of alloy design used in this study has been proved to be an effective means to develop complicated alloys.

1. 緒 言

周知のようにガスタービンの性能はガス温度を上昇するほど向上するので、より高温の使用に耐えうるタービンプレード材料の開発はガスタービンの性能向上を図る上できわめて重要である。

従来の合金開発の手法は試行錯誤的に組成を変化させて材料の性質を調べるものであった。このような手法は単純な合金系では有効であるが、Ni 基超耐熱合金のように 10 種類程度の合金元素を含有しかつ合金元素のコンビネーションが重要であるような合金系においてはきわめて非能率的な方法である。本研究は理論的分析とコンピューターの演算により合金元素含有量のあらゆる組合せの中からあらかじめ有効な合金組成を抽出し、このごくかぎられた有効組成につき実験的検討を加えて最終的に実用上有用な合金組成を求めるというまったく新しい合金設計法により新しいタービンプレード材料の開発を試みたものである。

2. 合 金 設 計 法

Fig. 1 に本研究における合金設計法の概要を示す。ま

ず開発する合金の実用目標性能を設定する。本研究では既成のタービンプレード材料を基準にとりこれより高性能であることを実用目標性能とした。つぎに実用目標性能に作用する性質要因を分析する。ガスタービンのタービンプレードは高温のガス雰囲気中で遠心力や振動による高い応力を受け、また起動一停止にともなう激しい温度変化を受けるので、タービンプレード材料には高温クリープ破断強度、耐食耐酸化性および熱疲労強度の 3 性質が重要である。性質要因の分析から必要とされる性質を満たすのにもつとも有利な合金型を決定し、この合金型の範囲で性質要因に作用する組織要因を分析し、必要な場合は組織要因に適切なパラメーターを設定する。つぎに組織要因に作用する製造要因を分析し、組織要因あるいはそのパラメーターと製造要因のうちの化学組成との間に定量的な関数関係を設定する。一方合金型からの制約により組織要因に上限が設定される。さらに性質要因と組織要因の間の定性的な関係から組織要因を評価し、組織要因あるいはそのパラメーターに適当な下限を設定する。以上により組織要因の範囲が限定される。最後に組織要因が限定された範囲内にあるような化学組成をコンピューターによつて計算すれば理論的分析の段階

* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 5 月 11 日受付 (Received May 11, 1974)

** 日立金属(株)安来工場 (Yasugi Works, Hitachi Metals, Ltd., Yasugimachi, Yasugi, Shimane 692)

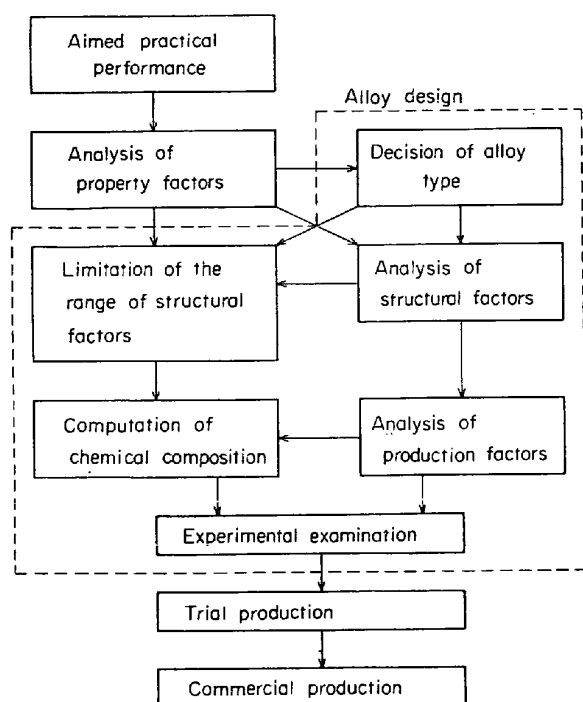


Fig. 1. Flow chart of developing an alloy by alloy design.

は完了する。

理論的分析によつて抽出された組成について実験を行ない、抽出組成の中から最適組成をみだし、さらに熱処理条件などの化学組成以外の製造要因についても最終的な条件を決定するのが実験的検討の段階である。

3. 理論的分析

3.1 合金型の決定

高温クリープ破断強度、熱疲労強度および耐食耐酸化性の要求を満たすには Ni 基析出強化型合金がもつとも有望であるのでこれを研究対象合金型とする。

3.2 性質要因に作用する組織要因の分析

3.2.1 性質要因の詳細分析と組織要因の種類

高温クリープ破断強度あるいは熱疲労強度はそれぞれ純粋な意味のクリープ破断強度あるいは熱疲労強度と組織安定性の2種類の要因に分解できる。なぜならば本型の合金では高温に長時間加熱されているだけで組織変化が生じ、この組織変化がクリープ破断強度あるいは熱疲労強度に影響するからである。さらに熱疲労は塑性変形領域における繰返し応力による low-cycle fatigue であるから、熱疲労強度は一定応力に対する塑性変形の起こりにくさと塑性変形による破壊のしにくさに関係する量として高温耐力と高温引張り伸びに分解できる¹⁾。

本型の合金は若干の炭化物や Boride などを含むが本質的には γ マトリックス中に γ' 相が析出した2相合金

であるとみなせるので、組織要因としては γ' 量、 γ 組成、 γ' 組成、 γ - γ' 界面、 γ 粒界、 γ 粒度および γ' 粒度の7要因を考慮すればよい。 γ は Ni を基本とし主要合金元素として Co, Cr, Mo および W が固溶したものであり、 γ' は Ni_3Al を基本とし Al を置換する主要合金元素として Ti, Nb および Ta が固溶したものとみなせる²⁾。

3.2.2 クリープ破断強度に作用する組織要因

クリープは一般に遷移クリープ、定常クリープおよび加速クリープの3段階にわけられ、一方機構の上からは転位の運動によるクリープと拡散クリープとにわけられる。本型の合金ではクリープ中に転位が γ' 粒を by-pass する場合と cut する場合の両方があるが、本研究が対象とするような γ' 量が 20% 以上の合金では転位は γ' 粒を cut する³⁾。遷移クリープでは転位が γ から γ' 中に侵入する過程がクリープを律速するので γ' 量が多いほど、また転位の曲率の点から γ' 粒度が大きいほどクリープ速度は小さくなる⁴⁾。

本型の合金の定常クリープ機構についてはいまのところ詳細はわかっていないが、 γ - γ' 2相合金のクリープ強度は γ 単相合金よりはもちろん、 γ' 単相合金よりもいちじるしく高いことから、 γ - γ' 界面が定常クリープ機構に主要な役割をはたしているものと考えねばならない⁵⁾。 γ - γ' 2相合金の定常クリープ中の組織では γ - γ' 界面に転位のネットワークが形成され⁴⁾⁶⁾⁷⁾、 γ' 中には転位はほとんど認められない⁶⁾⁷⁾。このことから定常クリープは γ - γ' 界面に生成したネットワーク状の転位によつて形成される γ' 粒子間距離程度の大きさのサブグレインにひつかかつた転位が熱活性化されて解放され、サブグレインを横切ることによつて生ずるものとみなされる。すなわち γ' 粒子による強化は主として γ' 粒子間距離程度の非常に小さなサブグレインを作ることによると考えられる⁸⁾。熱活性化が拡散であるとすれば γ 中の拡散係数が小さいほど、またクリープ速度は転位の掃く面積に比例するから⁹⁾ サブグレインが小さいほどすなわち γ' 量が多く、 γ' 粒度が小さいほどクリープ速度は小さくなる。

本型の合金ではクリープ中に γ 粒界に γ' -denuded zone が生ずるが³⁾¹⁰⁾ これは拡散クリープによるものである¹¹⁾。拡散クリープには Nabarro-Herring 型の体積拡散クリープと Cobble 型の粒界拡散クリープがあるが、前者では γ 中の体積拡散係数が、後者では γ 粒界拡散係数が小さいほど、また両者とも γ 粒度が大きいほどクリープ速度は小さくなる¹²⁾。 γ' -denuded zone が生成するとこの部分でクリープが優先的に進行し³⁾¹³⁾、定常クリープから加速クリープに移行する時期が早まり、また加

速クリープ自体も長つづきしないので、加速クリープに作用する組織要因としても拡散クリープの場合と同じものを挙げることができるが、 γ 粒度については大きくなると悪くなる因子もあるので必ずしも断定できない。

以上に挙げた諸量のうち γ 中の拡散係数と γ 粒界拡散係数はそれぞれ γ 組成および γ 粒界に関するものである。このうち γ 中の拡散係数は、固溶強化型合金の定常クリープが拡散によつて律速され^{9)14)~18)}、定常クリープ速度が格子定数と逆相関の関係にある¹⁹⁾とすれば、 γ の格子定数 a_γ と逆相関の関係にあると考えられるので a_γ をパラメーターにして代表させることができる。 γ 粒界拡散係数は粒界に偏析する微量元素 B あるいは Zr²⁾ によつて小さくなると考えられ¹¹⁾、B あるいは Zr が本型の合金のクリープ破断強度を向上させることは多くの実験^{20)~23)} によつて認められている。

3.2.3 高温耐力に作用する組織要因

本型の合金の高温側の耐力は γ' 中の加工硬化によつて決定されるので^{24)~26)}、 γ' 量が多いほど高くなる²⁴⁾。また γ' 相の耐力は γ' 相中の Ti, Nb によつて増大し²⁶⁾、Ta も γ' 相のカタサを Ti や Nb 以上に増大することから⁵⁾、耐力を増大する効果が大きいと考えられる。Ti, Nb および Ta は後述するようにいずれも γ' の格子定数 $a_{\gamma'}$ を増大させるので高温耐力に作用する γ' 組成の要因は $a_{\gamma'}$ をパラメーターに使うことによつてよく表わすことができる。

3.2.4 高温引張り伸びに作用する組織要因

一般に高温では粒界破壊が生ずるが、粒界の強さを一定とすれば変形抵抗が大きいほど破壊にいたるまでの変形量は小さくなるので高温耐力と高温引張り伸びは逆相関の関係にあり、一般には高温耐力を高める組織要因は高温引張り伸びを低める要因となるが、本型の合金では前者を重視すべきである。高温耐力と必ずしも矛盾しない要因としては γ 粒度があり、これが小さいほど高温引張り伸びは向上すると考えられる。

3.2.5 組織安定性に作用する組織要因

本型の合金における γ' の γ 中への固溶温度は γ' 中の Al を Ti あるいは Nb で置換する割合がふえるにつれて上昇し⁵⁾、Ta についても同様の効果が予想される。したがつて γ' 固溶安定性に作用する組織要因としては γ' 組成のうちの Ti, Nb および Ta 量を挙げることができる。これは $a_{\gamma'}$ をパラメーターに使うことによつてよく表わされる。

γ' の凝集速度については WAGNER の式が成り立つことが実験的に確認されており²⁷⁾²⁸⁾、この式によると γ - γ' の界面エネルギーが小さいほど、また γ' 構成元素の

γ 中での平衡濃度が小さく拡散係数が小さいほど γ' の凝集速度は小さくなる。 γ - γ' の界面エネルギーは γ - γ' lattice mismatch ($LM \equiv a_{\gamma'} - a_\gamma$) の絶対値が小さいほど小さくなると考えてよい。Ni-Cr-Al 系合金では LM が 0 のときクリープ破断時間がもつとも長くなるが⁵⁾、これは γ' の凝集に関係するものと考えられる。 γ' 構成元素の γ 中での拡散については Al に比し Ti の方が小さく²⁹⁾、また Nb や Ta についても当然 Al に比し小さくなるものと考えられる。また γ 中に固溶した Mo が Al および Ti の拡散係数をいちじるしく低める²⁹⁾ ことを考えると γ 自身の拡散係数も小さい方がよい。 γ' 構成元素の γ 中での平衡濃度は Al に比し Ti, Nb あるいは Ta の方が小さい³⁰⁾。以上のことから γ' 凝集安定性はパラメーター $a_{\gamma'}$ および a_γ を使うと $a_{\gamma'}$ および a_γ が大きい方がよいことになる。 γ 粒界の炭化物の凝集については粒界拡散が主要な役割をはたすので γ 粒界安定性については γ 粒界に B あるいは Zr が存在することが重要である。

3.2.6 耐食耐酸化性に作用する組織要因

耐食耐酸化性は合金中の Cr 含有量によつて決定されるとすれば γ' 量が少ないほどまた γ 組成中の Cr 濃度が高いほどよい。また La あるいは Ce を微量添加することによつて耐食耐酸化性がいちじるしく改良されるが³¹⁾ これらの元素は Ni に対しほとんど固溶度をもたないので³²⁾ γ 粒界に入るものと考えられ、組織要因としては γ 粒界も考える必要がある。

3.2.7 総括

Table 1 に性質要因に作用する組織要因のパラメーターとその作用の方向をまとめて示した。

3.3 組織要因に作用する製造要因の分析

3.3.1 製造要因の種類

組織要因に作用する製造要因の種類としては化学組成、鑄造条件、鍛造条件、熱処理条件などがあるが 7 種類の組織要因のうち γ' 量、 γ 組成、 γ' 組成、 γ - γ' 界面および γ 粒界の 5 種類が化学組成によつて決定されるので、ここではこれら組織要因あるいはそのパラメーターと化学組成の間の定量的な関係を主体に分析する。

3.3.2 γ' 量、 γ 組成および γ' 組成と合金の化学組成の関係

本型の合金の場合高温では各相の間にほぼ熱力学的な平衡が成り立っていると考えてよく、平衡状態ではある温度における γ' 量、 γ 組成および γ' 組成は合金の化学組成によつて完全に決定される。合金の化学組成からこれらの量を計算する方法はいくつか開発されているが³⁾³³⁾³⁴⁾、ここでは WOODYATT らの方法³⁴⁾ と DECKER

Table 1. Effect of structural factors and their parameters on property factors. In this table a_γ and $a_{\gamma'}$ are lattice parameter of γ and γ' respectively, LM is γ - γ' lattice mismatch ($a_{\gamma'} - a_\gamma$), and $\uparrow$ or $\downarrow$ shows increase or decrease of property factor respectively with the increase of structural factor or its parameter.

Property factor	Structural factor	Amount of γ'	Composition of γ	Composition of γ'	γ - γ' interface	γ grain boundary	γ grain size	γ' particle size
Stress rupture strength		$\uparrow$						$\uparrow$
Transitional creep		$\uparrow$						$\downarrow$
Steady state creep			$a_\gamma \uparrow$			B, Zr $\uparrow$	$\uparrow$	
Diffusional creep			$a_\gamma \uparrow$			B, Zr $\uparrow$		
Accelerative creep			$a_\gamma \uparrow$					
High temperature yield strength		$\uparrow$		$a_{\gamma'} \uparrow$				
High temperature tensile elongation							$\downarrow$	
Structural stability								
Solution of γ'				$a_{\gamma'} \uparrow$				
Agglomeration of γ'			$a_\gamma \uparrow$	$a_{\gamma'} \uparrow$	LM $\downarrow$	B, Zr $\uparrow$		
γ grain boundary								
Corrosion and oxidation resistance		$\downarrow$	Cr $\uparrow$			La, Ce $\uparrow$		

Table 2. Method of calculating amount of γ' and chemical composition of γ and γ' from alloy composition.

1. Change the chemical composition of the alloy from wt% to at %.
2. Remove carbides, assuming that half of carbon content forms MC type carbide, wherein the composition of MC type carbide is $Ti_{0.5}(Nb+Ta)_{0.5}C$ generally, TiC when the alloy contains neither Nb nor Ta and $(Nb+Ta)C$ when it contains no Ti, and that the other half of carbon content forms $M_{23}C_6$ type carbide wherein the composition of it is $Cr_{21}(Mo+W)_2C_6$.
3. Remove boride, assuming that all of boron content forms M_3B_2 type boride wherein the composition of it is $(Mo+W)_{1.5}Ti_{0.45}Cr_{0.75}Ni_{0.30}B_2$ generally, substituting Ti with $(Nb+Ta)$ when the alloy contains no Ti.
4. Calculate temporary amount of γ' assuming that all of Al, Ti, Nb and Ta form γ' whose composition is $Ni_3(Al, Ti, Nb, Ta)$ and that all of the other elements form γ .
5. Partition each element to γ and γ' , using the temporary amount of γ' , assuming that the ratio of the concentration of each element in γ and γ' is following:

	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Zr
γ	1	1	1	1	0.246	0.097	0	0	1
γ'	0.133	0.345	0.314	0.833	1	1	1	1	0

and that the form of γ' is $(Ni, Co, Fe, Cr)_3(Al, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W)$, wherein half of Cr content in γ' substitutes Ni-site and the other half substitutes Al-site.
6. Calculate true amount of γ' that is the ratio of the total number of γ' -forming atoms to the sum of the total number of γ - and γ' -forming atoms.
7. Calculate the composition of γ and γ' .

の方法³⁾の折衷的方法として Table 2 に示す方法を採用した。

3.3.3 a_γ , $a_{\gamma'}$ および LM の計算法

γ および γ' の組成が決定されれば γ および γ' の格子

定数も必然的に決定され、したがって LM も決定される。合金元素間に相乗効果はないものと仮定すれば、 a_γ は Ni-X 2 元系における X 元素の濃度 C_X 対格子定数のグラフの勾配 l_X から純 Ni の格子定数を a_{Ni} とし

て

$$a_{\gamma} = a_{\text{Ni}} + \sum_X t_X C_X \quad \dots\dots\dots (1)$$

により, また $a_{\gamma'}$ は Ni_3Al 中の Al を X 元素で置換した場合の X 元素の濃度 C_X 対格子定数のグラフの勾配 t_X から純 Ni_3Al の格子定数を $a_{\text{Ni}_3\text{Al}}$ として

$$a_{\gamma'} = a_{\text{Ni}_3\text{Al}} + \sum t_X' \cdot C_X' \quad \dots\dots\dots (2)$$

によつて計算できる. ただし (2) 式では Ni_3Al の Ni 側に固溶する元素の $a_{\gamma'}$ におよぼす効果は小さいものとして無視している. 文献データ³⁵⁾³⁶⁾から各定数値を設定すると (1), (2) 式はそれぞれつぎのようになる.

$$\begin{aligned} a_{\gamma} = & 3.524 + 0.130C_{\text{Cr}} + 0.024C_{\text{Co}} \\ & + 0.421 \cdot (C_{\text{Mo}} + C_{\text{W}}) + 0.183C_{\text{Al}} \\ & + 0.360C_{\text{Ti}} \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{\gamma'} = & 3.567 + 0.156C_{\text{Ti}} + 0.372 \cdot (C'_{\text{Nb}} + C'_{\text{Ta}}) \\ & + 0.248 \cdot (C'_{\text{Mo}} + C'_{\text{W}}) \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ただし (3) 式は Fe の項は省略してあるので Fe を多量に含む合金に対しては使えない. また (4) 式では t'_{Ta} のデータがないので $t'_{\text{Ta}} = t'_{\text{Nb}}$ と仮定し, さらに t'_{Mo} および t'_{W} のデータがないので $\text{Ni}-0.25\text{Mo}$ あるいは $\text{Ni}-0.25\text{W}$ なる仮想的な γ の格子定数 a_{γ} が Ni_3Al の Al をすべて Mo あるいは W で置換した Ni_3Mo あるいは Ni_3W なる仮想的な γ' の格子定数 $a_{\gamma'}$ と同じになると仮定して, (3) および (4) 式より

$$\begin{aligned} 3.524 + 0.421 \times 0.25 = & 3.567 + (t'_{\text{Mo}} \text{ or } t'_{\text{W}}) \\ & \times 0.25 \end{aligned}$$

とし, $t'_{\text{Mo}} = t'_{\text{W}} = 0.248$ とした. また (4) 式では γ' の Al 側に固溶する Cr の $a_{\gamma'}$ におよぼす効果は小さいものとして無視した. なお (3) および (4) 式の単位は $\text{\AA}$ である.

(3) および (4) 式より LM は

$$LM \equiv a_{\gamma'} - a_{\gamma}$$

として計算できる.

KRIEGE ら³⁰⁾ がいくつかの実用 Ni 基合金について実測した γ' の格子定数と実測 γ' 組成から (4) 式によつて計算した格子定数および合金の化学組成から Table 2 + (4) 式によつて計算した格子定数の比較を Fig. 2 に示す. さらに HAVALDA³⁷⁾ および MANIAR ら³⁸⁾ のいくつかの実験合金に対する γ および γ' の格子定数の実測値と合金組成から Table 2 + (3) 式および (4) 式より求めた計算値の比較を Fig. 3 に示す. ただし HAVALDA のデータについては W が非常に高い合金のデータを, また MANIAR らについては Fe が非常に高い合金のデータを除外した. Fig. 2 および 3 から γ および γ' の格子定数の実測値と計算値の差はいずれも $0.010 \text{\AA}$

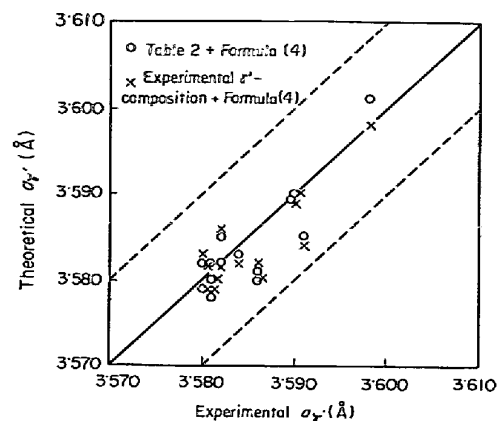


Fig. 2. Comparison between experimental and theoretical lattice parameters of γ' ($a_{\gamma'}$) in commercial Ni -base superalloys, showing good coincidence between them.

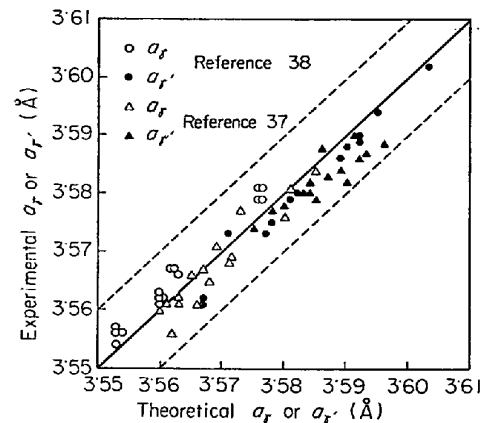


Fig. 3. Comparison between theoretical and experimental lattice parameters of γ and γ' (a_{γ} and $a_{\gamma'}$, respectively) in experimental Ni -base alloys, showing good coincidence between them.

(格子定数の 0.3%) 以下であり, Table 2 と (3), (4) 式は格子定数の計算に対して十分信頼できる.

3.3.4 γ 粒界, γ 粒度および γ' 粒度に作用する製造要因

γ 粒界の挙動は粒界に偏析する B , Zr あるいは La , Ce の添加によつて影響される. これらの元素は添加量が微量のときは粒界に原子状態で偏析すると考えられるが, 添加量が多くなると金属間化合物を形成するので一定量以上添加しても γ 粒界に対する効果はないと考えられる.

γ 粒度は鍛造材の場合主として熱処理条件によつて影響され, 鑄造材の場合は鑄込温度, 鑄型予熱温度あるいは鑄型における接種剤の有無などの鑄造条件によつて影響される. γ' 粒度は一般には熱処理条件によつて影響されるが, 鑄造のまま使用する場合鑄造条件によつて

影響される。

3.4 組織要因の範囲限定

3.4.1 組織要因の上限設定

本研究では合金型を本質的に γ マトリックス中に γ' が均一に析出した γ と γ' の 2 相合金と限定しているから、これにより組織要因に対し上限が設定される。 γ' の γ 中への固溶度を考えると γ' の析出限界量は 75% を越えることはないと思われるので γ' 量の上限は 75% とする。

γ および γ' 組成は合金元素含有量が γ および γ' の固溶度を越えない範囲内に限定される。この限界を越えるとかりに当初は γ および γ' 相だけであつても長時間使用中に γ および γ' 相から σ 相などの TCP 相を析出したり、あるいは γ' 相が η 相または δ 相に変態して性質を劣化させる。この限界を規定する量の一つは平均電子空孔数である。いま γ および γ' の平均電子空孔数をそれぞれ N_V および N_V' とするとこれらは

$$N_V = \sum_X C_X N_X \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$N_V' = \sum_X C'_X N_X \quad \dots\dots\dots (6)$$

によつて表わされる。ここに C_X および C'_X はそれぞれ γ および γ' を構成する X 元素の濃度であり、 N_X は X 元素の固有電子空孔数で DECKER³⁾ によると Table 3 の値をとる。DECKER³⁾ によれば (5) 式および (6) 式と Table 3 によつて計算される N_V および N_V' が 2.26 以下であれば σ 相はまったく生成せず、2.41 を越えると常に σ 相が生成し、この中間では σ 相が生成する場合としない場合の両方がある。そこで本研究では N_V および N_V' の限界値をその中間の 2.34 とした。

平均電子空孔数は γ あるいは γ' と σ 相の境界を限定する量とみなせるが、それ以外の異相との境界を限定するには平均電子空孔数だけでは不十分と思われる。なぜならば Table 3 ではたとえば Cr, Mo および W の固有電子空孔数はいずれも 4.66 になつてゐるが、Ni に対するこれら元素の固溶度はそれぞれ異なるわけであるしまた Ti, Nb および Ta の固有電子空孔数は Al のそれより小さいが、 γ' 中の Al を一定量以上の Ti, Nb あるいは Ta で置換すると γ' は η (Ni_3Ti) または δ (Ni_3Nb , Ni_3Ta) に変態してしまうからである²⁾。そこで γ の基本組成としての純 Ni および γ' の基本組成としての Ni_3Al に対する各元素の固溶度からも γ および γ' 組成を限

定する必要がある。Ni に対する Cr, Mo および W の 850°C における固溶度はそれぞれ 0.40, 0.17 および 0.13 であるから³⁹⁾ γ 組成に対しては

$$\frac{C_{\text{Cr}}}{0.40} + \frac{C_{\text{Mo}}}{0.17} + \frac{C_{\text{W}}}{0.13} \leq 1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

という条件を、また Ni_3Al に対する Ti および Nb の固溶度はそれぞれ 0.15⁴⁰⁾ および 0.07⁴¹⁾ であるので、Ta の固溶度は Nb と同じとして、 γ' 組成に対しては

$$\frac{C'_{\text{Ti}}}{0.15} + \frac{C'_{\text{Nb}} + C'_{\text{Ta}}}{0.07} \leq 1 \quad \dots\dots\dots (8)$$

という条件をおくことにする。これにより γ あるいは γ' から σ 相以外の異相が生成する危険性は一応防げる。

3.4.2 組織要因の下限設定

γ' 量はクリープ破断強度および高温耐力に対しては多いほど良いが耐食耐酸化性に対しては少ない方がよいのでタービンブレードの使用条件によつて使いわけの必要があるが、必要最小限の強度をだすためには 25% 必要と考えられるので γ' 量の下限は 25% とする。

前項で述べた γ 組成に対する上限設定から γ 組成中の Cr 濃度には限界があるので γ' 量が多くなると合金中に添加できる Cr 量は低下し、耐食耐酸化性は劣化する。したがつて γ' 量が非常に多い合金では耐食耐酸化性を付与するためにコーティングが必要となるが、コーティングは材料のコストを高めるのでできるかぎり避けるべきである。この意味から γ' 量が少なく Cr を比較的多量に添加できるときは少なくともコーティングを必要としない程度に Cr を添加すべきであるので、 γ' 量が 50% 以下のときは合金中の Cr に対し $\text{Cr} \geq 12\%$ と規定する。

γ および γ' 組成のパラメーター a_γ および $a_{\gamma'}$ はクリープ破断強度、高温耐力および組織安定性のいずれの点からも大きい方がよいが、前述した γ 組成に対する上限設定から γ 組成中の Cr 濃度を高くすると a_γ の最大値は低下するので a_γ の下限は合金の Cr 含有量に応じて変える必要がある。ここでは a_γ および $a_{\gamma'}$ の下限をそれぞれつぎのように設定する。

$$C_\gamma \geq 12\% \text{ のとき } a_\gamma, a_{\gamma'} \geq 3.585 \text{ \AA}$$

$$C_\gamma < 12\% \text{ のとき } a_\gamma, a_{\gamma'} \geq 3.590 \text{ \AA}$$

γ - γ' 界面の LM は γ' 凝集安定性に対して小さい方がよい。単純な Ni-Cr-Al 系合金では LM の絶対値が 0.008 Å 程度でも LM が 0 の場合に比べクリープ破断強

Table 3. Proper electron vacancy number of each element.

Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	Ta	Si	Ti	Al
0.66	1.71	2.66	3.66	4.66	4.66	4.66	5.66	5.66	5.66	6.66	6.66	7.66

Table 4. Chemical compositions and parameters of structural factors of accomplished Ni-base alloys, showing that almost all alloys have $|LM|$ smaller than $0.010 \text{ \AA}$.

Alloy	Chemical composition (wt%)											Amount of γ' (%)	a_{γ} ($\text{\AA}$)	$a_{\gamma'}$ ($\text{\AA}$)	LM ($\text{\AA}$)	N_{γ}	$N_{\gamma'}$
	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	B	Zr	Ni					
Inco 713C	0.12	12.50	—	4.20	—	6.10	0.80	2.00	—	0.012	0.100	Bal	56.79	3.580	3.579	2.11	2.34
Mar M246	0.15	9.00	10.00	2.50	10.00	5.50	1.50	—	1.50	0.015	0.050	Bal	60.53	3.591	3.582	2.25	2.34
Mar M200	0.15	9.00	10.00	—	12.50	5.00	2.00	1.00	—	0.015	0.050	Bal	59.25	3.582	3.584	2.14	2.32
B 1900	0.10	8.00	10.00	6.00	—	6.00	1.00	—	4.00	0.015	0.100	Bal	59.90	3.583	3.581	2.06	2.37
TRW 1900	0.11	10.30	10.00	—	9.00	6.30	1.00	1.50	—	0.030	0.100	Bal	64.46	3.583	3.580	2.32	2.37
PDL 162	0.12	10.00	—	4.00	2.00	6.50	1.00	1.00	2.00	0.020	0.100	Bal	64.85	3.584	3.580	2.13	2.32
Nicrotung	0.10	12.00	10.00	—	8.00	4.00	4.00	—	—	0.050	0.050	Bal	56.01	3.580	3.585	2.20	2.34
TAZ 8A	0.13	6.00	—	4.00	4.00	6.00	—	2.50	8.00	0.004	1.000	Bal	76.81	3.592	3.593	2.30	2.24
TAZ 8B	0.13	6.00	5.00	4.00	4.00	6.00	—	1.50	8.00	0.004	1.000	Bal	72.44	3.587	3.591	2.23	2.28
Ford 406	0.10	6.00	10.00	1.00	8.50	4.50	2.00	2.00	6.00	—	—	Bal	69.29	3.580	3.597	2.04	2.27
René 80	0.15	14.00	9.50	4.00	4.00	3.00	5.00	—	—	0.015	0.050	Bal	49.25	3.589	3.589	2.26	2.31
IN 738	0.17	16.00	8.50	1.75	2.60	3.40	3.40	0.90	1.75	0.010	0.100	Bal	47.30	3.580	3.589	2.23	2.33
Mar M421	0.15	15.50	9.50	2.00	3.80	4.30	1.80	2.00	—	0.015	0.050	Bal	47.62	3.582	3.585	2.27	2.35
Mar M432	0.15	15.50	20.00	—	3.00	2.80	4.30	2.00	2.00	0.015	0.050	Bal	50.78	3.579	3.596	2.37	2.36
René 85	0.27	9.30	15.00	3.25	5.35	5.25	3.25	—	—	0.015	0.030	Bal	60.15	3.583	3.581	2.14	2.38
René 95	0.15	14.00	8.00	3.50	3.50	3.50	2.50	3.50	—	0.015	0.030	Bal	50.74	3.586	3.595	2.25	2.28
AF 21D	0.35	12.00	10.00	5.00	5.00	4.50	3.00	—	1.50	—	—	Bal	55.48	3.593	3.583	2.25	2.34
AF 21DA	0.35	12.00	10.00	3.00	6.00	4.60	3.00	—	1.50	0.015	0.100	Bal	55.74	3.585	3.582	2.19	2.35
Udimet 700	0.08	15.00	18.50	5.20	—	4.30	3.50	—	—	0.030	—	Bal	50.02	3.592	3.582	2.47	2.41
Udimet 710	0.07	18.00	15.00	3.00	1.50	2.50	5.00	—	—	0.020	—	Bal	42.27	3.587	3.589	2.39	2.35
Nimonic 115	0.15	15.00	15.00	3.50	—	5.00	4.00	—	—	—	—	Bal	58.32	3.591	3.580	2.53	2.41
Udimet 500	0.08	18.00	18.50	4.00	—	2.90	2.90	—	—	0.006	0.010	Bal	32.54	3.582	3.583	2.27	2.41
Udimet 520	0.05	19.00	12.00	6.00	1.00	2.00	3.00	—	—	0.005	—	Bal	26.98	3.588	3.588	2.25	2.33
Inco 700	0.12	15.00	28.50	3.70	—	3.00	2.20	—	—	—	—	Bal	28.51	3.576	3.580	2.14	2.48
Waspaloy	0.08	19.50	13.50	4.30	—	1.30	3.00	—	—	0.006	0.060	Bal	19.57	3.578	3.591	2.09	2.33
René 41	0.09	19.00	11.00	10.00	—	1.50	3.10	—	—	0.005	—	Bal	23.86	3.597	3.592	2.29	2.29

度にいちじるしい差が認められるが⁵⁾、本研究におけるように Ti, Nb, Ta あるいは Co, Mo, W などの合金元素を多量に添加する場合は LM の変化にともなうクリープ破断強度のピークの鋭さはもつとにぶくなり、良好なクリープ破断強度をもつための LM の範囲は拡大するであろう。DAVIES ら¹¹⁾は γ' の凝集安定性に対して $|LM| \leq 0.010 \text{ \AA}$ であればよいとしているので本研究でもこの基準を採用する。

γ 粒界に偏析した B および Zr はクリープ破断強度および γ 粒界安定性に対し有効に作用する。B あるいは Zr の添加量がどの程度まで金属間化合物を形成せずに有効に粒界に偏析するかは不明であるが、実用耐熱合金の例から本研究では B は 0.015%, Zr は 0.05% 添加することにする。

3.4.3 既成合金の評価

これまでに述べた計算法から本研究の対象に近いいくつかの既成合金について組織要因パラメータを計算した結果を Table 4 に示す。この表で経験的に開発された既成合金のほとんどが $|LM| \leq 0.010 \text{ \AA}$ であることは注目される。しかし上に設定した a_γ および $a_{\gamma'}$ に対する条件を満足する合金は全 26 合金中 6 合金であり、また設定したすべての条件を満足する合金は Udimet 520 と René 80 の 2 合金のみである。

3.5 組成演算

3.5.1 演算方法

組成演算は各元素を独立にあらかじめ設定した組成範囲内で一定間隔で変化させたときの全組合せについて行い、設定した条件を満足する合金組成を抽出する。抽出された合金組成を目標にして実際に合金を溶製する場合は各元素の含有量は目標値を中心に変動するので、あらかじめ各元素に対する許容変動幅を設定しておく必要があるが、この幅は組成演算の際各元素を変化させる間隔の 1/2 とするのが合理的である。いま各元素を一定量宛変化させたときの LM , N_V および $N_{V'}$ の最大変動量を試算すると Table 5 のようになる。Table 5 の各元素の変動量をそのまま抽出された合金組成に対する各元素の許容変動幅とし、実際に合金を溶製する場合の各元素の含有量は目標組成を中心とし、標準偏差を許容変動幅の 1/3 とする正規分布をとると仮定して概算すると LM , N_V および $N_{V'}$ は目標組成における値を中心とし、標準偏差をそれぞれ 0.003, 0.09 および 0.03 以下とする正規分布をとるとみなせる。抽出された合金組成を目標にして溶製した合金のうち少なくとも LM , N_V および $N_{V'}$ が標準偏差以内の範囲のものは LM , N_V および $N_{V'}$ に対し設定した条件を満たすことが好ましい

Table 5. Maximum variation of LM , N_V and $N_{V'}$ corresponding to variation of each element.

Variation of element (wt%)	$LM(\text{\AA})$	N_V	$N_{V'}$
C ± 0.15	± 0.003	∓ 0.10	± 0.01
Cr ± 1.0	∓ 0.003	± 0.09	± 0.01
Co ± 5.0	∓ 0.002	± 0.09	± 0.03
Mo ± 0.5	∓ 0.003	± 0.04	∓ 0.01
W ± 1.0	∓ 0.004	± 0.06	∓ 0.01
Al ± 0.25	∓ 0.004	± 0.07	± 0.01
Ti ± 0.5	∓ 0.003	± 0.09	—
Nb ± 1.0	∓ 0.001	± 0.12	∓ 0.02
Ta ± 1.5	∓ 0.002	± 0.12	∓ 0.02
B ± 0.025	± 0.001	∓ 0.01	—
Zr ± 0.25	∓ 0.001	± 0.03	—

Table 6. Condition of computation of chemical composition.

1. Range of chemical composition (wt%)			
C	0.15	constant	
Cr	6 ~ 30	every	2
Co	0 ~ 30	every	10
Mo	0 ~ 25	every	1
W	0 ~ 40	every	2
Al	1.0 ~ 10.0	every	0.5
Ti	0 ~ 15	every	1
Nb	0 ~ 12	every	2
Ta	0 ~ 24	every	3
B	0.015	constant	
Zr	0.05	constant	
Ni	Bal		
wherein the case of $Ti + Nb + Ta = 0$ is rejected.			
2. Condition of Adoption			
(1) $25\% \leq \text{amount of } \gamma' \leq 75\%$.			
(2) Cr content $\geq 12\%$ when amount of $\gamma' \leq 50\%$.			
(3) $\frac{C_{Cr}}{0.40} + \frac{C_{Mo}}{0.17} + \frac{C_W}{0.13} \leq 1$, wherein C_{Cr} , C_{Mo} and C_W mean the concentration of Cr, Mo and W in γ respectively.			
(4) $\frac{C'_{Ti}}{0.15} + \frac{C'_{Nb} + C'_{Ta}}{0.07} \leq 1$, wherein C'_{Ti} , C'_{Nb} and C'_{Ta} men the concentration of Ti, Nb and Ta in γ' respectively.			
(5) $a_\gamma \geq 3.585 \text{ \AA}$ and $a_{\gamma'} \geq 3.585 \text{ \AA}$ when Cr content $\geq 12\%$, $a_\gamma \geq 3.590 \text{ \AA}$ and $a_{\gamma'} \geq 3.590 \text{ \AA}$ when Cr content $< 12\%$.			
(6) $ LM \leq 0.007 \text{ \AA}$.			
(7) $N_V \leq 2.25$ and $N_{V'} \leq 2.31$.			

から、抽出する合金組成に対する条件は前述のものより標準偏差に相当する分だけせまくするものとし

$$|LM| \leq 0.007 \quad N_V \leq 2.25 \quad N_{V'} \leq 2.31$$

とした。そのほかの条件に対しては標準組成が条件を満たせばよいとした。Table 6 に最終的な組成演算条件を

示す。

3.5.2 演算結果

計算の対象とした全組合せ約 5×10^8 個の中から設定した条件を満たす合金組成として 4 336 個を抽出した。抽出率はほぼ $1/10^5$ であった。

4. 実験的検討

4.1 実験方法

理論的分析では組織要因としての γ および γ' 組成をパラメーター a_γ および $a_{\gamma'}$ で代表させたため、たとえば γ 組成中の Mo と W あるいは γ' 組成中の Nb と Ta の効果はまったく同一視しているなど合金元素の効果の微妙な差は無視している。したがって理論的分析により抽出された組成の中から最終的に実用上有用な合金組成を選定するためには γ 組成中の Mo と W の効果の差、あるいは理論的分析ではあまり重要と思われない Co の効果、さらに γ' 組成中の Ti, Nb および Ta の効果の差などにつき実験的な検討を加える必要がある。また前述したように使用条件に応じて γ' 量を使いわけするためには γ' 量の各種性質におよぼす影響を定量的に調べる必要がある。ここではまず γ および γ' 組成の各種性質におよぼす影響を調べたのち、 γ' 量の影響を調べた。実験の各段階で比較材として既成の合金についても実験し合金の評価もあわせ行なった。これにより最終的に 22 種類の合金を選定した。最後にこの中からいままで調べていない 3 合金を選んで同クラスの既成合金と比較し、開発した合金を評価した。

試料はいずれも真空溶解、真空鑄造により最小径 6.5 mm ϕ のクリープ破断試験片と 6.8 mm ϕ の引張り試験片の形状に鑄込んだ。最後の実験のみは 16 mm $\phi \times 120$ mm の円柱状試験片も鑄込んだ。クリープ破断試験片は機械加工により平行部を原則として 5.5~6.0 mm ϕ に仕上げ伸びの測定はいずれも標点距離を 4D として行なった。

引張り試験片は機械加工により平行部を 6.4 mm ϕ に仕上げ標点距離は 25.4 mm とした。

耐食試験は Na_2SO_4 75% + NaCl 25% (耐硫化試験) および V_2O_5 75% + Na_2SO_4 25% (耐 V アタック試験) の 2 種類の灰分で行なった。試験片は 10~12 mm $\phi \times 3$ mm とし、ルツボ中の灰分に浸漬して加熱する方法 (全浸漬) と試験片表面に灰分を塗布して加熱する方法 (塗布加熱) の 2 種類の試験を行なった。加熱条件はいずれの場合も $900^\circ\text{C} \times 20$ hr とした。加熱後は $\text{NaOH} + \text{KOH}$ の熔融アルカリ中で洗浄してスケールを落とし腐食減量を測定した。

耐酸化試験は 5 mm $\phi \times 10$ mm の試験片を使い、1 100 または 1000°C で所定時間加熱後空冷するサイクルを繰り返し、各サイクルごとの減量を測定した。

4.2 γ および γ' 組成の各種性質におよぼす影響

4.2.1 試料

理論的分析によつて抽出された合金 (以後 Rikiloy 合金と総称し、個々の合金は番号のみで表わす) のうちから Cr 含有量および γ' 量がほぼ一定の合金を 4 種類と比較合金として René 80, IN 738 (以後 738 とする)

Table 7. Nominal and real chemical compositions (wt%) and parameters of structural factors of experimenting alloys.

Alloy (Heat No)	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	B	Zr	Ni	Amount of γ' (%)	a_γ (Å)	$a_{\gamma'}$ (Å)	LM (Å)	N_V	$N_{V'}$
Rikiloy 3, 571 (Y 2, 646)	0.13 0.14	14.0 13.59	— —	2.0 2.00	8.0 7.24	3.5 3.84	4.0 4.02	— —	— —	0.015 0.018	0.05 0.04	Bal Bal	50.3	3.586	3.587	0.001	2.16	2.26
Rikiloy 3, 572 (Y 2, 645)	0.15 0.12	14.0 13.41	— —	2.0 2.06	8.0 7.18	4.0 4.07	2.0 1.96	— —	3.0 2.90	0.015 0.019	0.05 0.03	Bal Bal	49.3	3.586	3.587	0.001	2.18	2.27
Rikiloy 3, 573 (Y 2, 685)	0.15 0.09	14.0 14.33	— —	2.0 2.03	8.0 7.04	4.5 4.41	— —	— —	6.0 6.00	0.015 0.010	0.05 0.03	Bal Bal	48.2	3.585	3.587	0.002	2.19	2.27
Rikiloy 3, 757 (Y 2, 686)	0.15 0.10	14.0 13.64	10.0 9.86	1.0 1.02	10.0 10.45	3.0 2.94	4.0 4.14	— —	— —	0.015 0.026	0.05 0.05	Bal Bal	46.3	3.587	3.589	0.002	2.25	2.30
René 80 (Y 2, 687)	0.15 0.18	14.0 13.81	9.5 9.56	4.0 3.87	4.0 4.04	3.0 2.85	5.0 4.84	— —	— —	0.015 0.009	0.05 0.05	Bal Bal	49.3	3.589	3.589	0.000	2.26	2.31
IN 738 (Y 2, 479)	0.17 0.18	16.0 15.70	8.5 8.43	1.75 1.97	2.6 2.48	3.4 3.90	3.4 3.24	0.9 0.92	1.75 1.86	0.010 0.011	0.10 0.10	Bal Bal	47.3	3.580	3.589	0.009	2.23	2.33
Inconel 713C (Y 2, 666)	0.12 0.13	12.5 12.37	— —	4.2 4.90	— —	6.1 5.79	0.8 0.77	2.0 2.13	— —	0.012 0.010	0.10 0.11	Bal Bal	56.8	3.580	3.579	0.001	2.11	2.34

Table 8. Heat treatment conditions.

A	As cast
B	1 080°C×4hr AC+845°C×24hr AC
C	1 080°C×4hr AC+870°C×16hr AC
D	1 220°C×2hr AC+1 095°C×4hr AC+1 050°C×4hr AC+845°C×16hr AC
E	1 200°C×2hr AC+1 080°C×4hr AC+845°C×24hr AC

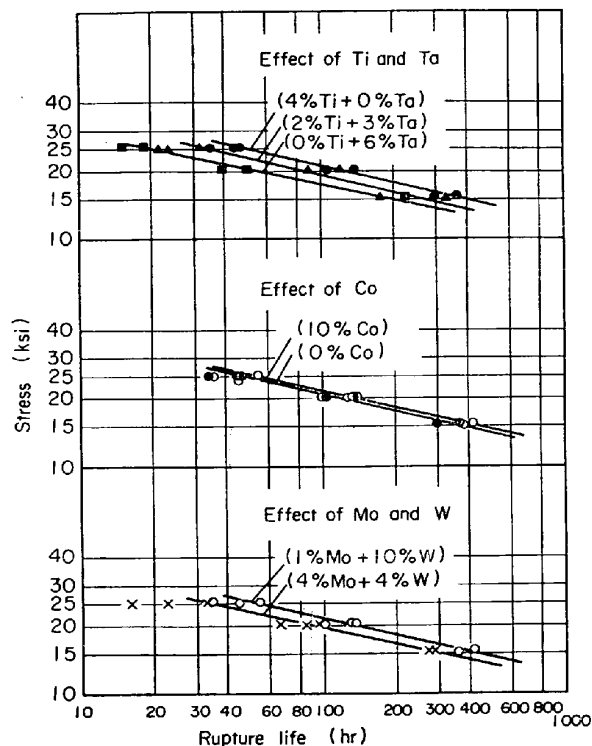


Fig. 4. Effect of γ and γ' composition on stress rupture life at 982°C, showing that Ti is more preferable than Ta, that Co has little effect, and that W is more preferable than Mo.

および Inconel 713C (以後 713C とする) の 3 種類の實用合金を選んで実験を行なった。これらの合金の標準化学組成と組織要因パラメーターおよび実際の化学組成を Table 7 に示す。3571, 3572, 3573 の 3 者より γ' 組成中の Ti と Ta の効果が、3571 と 3757 より γ 組成中の Co の効果が、また 3757 と René 80 より γ 組成中の Mo と W の効果が比較できる。Nb については理論的分析で Ta 以上の効果が期待できないので省略した。試料の熱処理条件を Table 8 に示す。

4.2.2 クリープ破断試験結果

Fig. 4 に 982°C のクリープ破断強度におよぼす γ および γ' 組成の影響を示すが、 γ' 組成中の Ti と Ta では Ti の方が有利であること、 γ 組成中の Co はあまり大きな効果をもたないこと、また Mo と W では W の方が有利であることなどがわかる。なお Fig. 4 では鋳造

Table 9. Result of stress rupture test at 871°C, showing that there is not such difference between Ti and Ta as at 982°C, that Co is very effective to improve stress rupture life at 871°C, and that W is more preferable than Mo also in the case of 871°C.

Alloy (Heat No)	Heat treat- ment	Stress 50 ksi (35.15 kg/mm ²)		
		Life (hr)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
Rikiloy 3571 (Y 2646)	A	33.1	5.0	10.9
	D	20.6	2.3	9.9
Rikiloy 3572 (Y 2645)	A	30.9	5.0	7.7
	D	9.2	(0.7) ruptured on the punch.	5.1
Rikiloy 3573 (Y 2685)	A	25.0	4.5	11.3
	D	22.7	2.3	6.5
Rikiloy 3757 (Y 2686)	A	117.5	9.1	13.8
	D	121.8	5.5	9.9
René 80 (Y 2687)	A	65.8	7.7	14.6
	D	57.0	3.8	6.5

のままのものと各種熱処理したものの中に本質的な差が認められないので同時にプロットしてある。Table 9 には 871°C のクリープ破断試験結果を示すが、871°C 程度の中間温度では γ 組成中の Co の効果が非常に大きく Mo と W の差は高温側と同様であるが、 γ' 組成中の Ti と Ta の差は小さい。

Fig. 5 には 3757 と實用合金の 982°C のクリープ破断強度の比較を示すが、Fig. 4 の Mo と W の影響をあわせると 3757 は實用合金の 713C, 738 および René 80 などに比べ 982°C におけるクリープ破断強度が高いことがわかる。

4.2.3 引張り試験結果

Fig. 6 に γ および γ' 組成の耐力におよぼす影響を、また Fig. 7 には各合金の引張り伸びの比較を示す。試験はいずれも鋳造ままの状態で行なった。Fig. 6 から

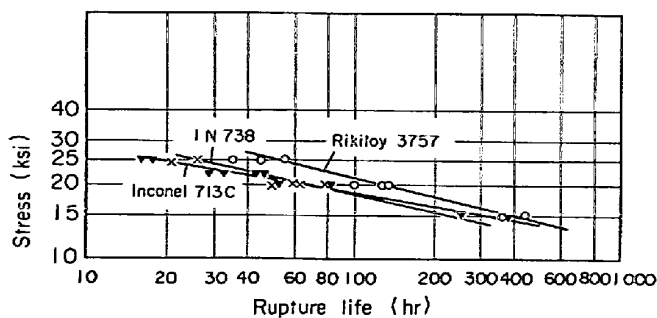


Fig. 5. Comparison between stress rupture strength of Rikiloy 3757 and that of two commercial alloys at 982°C, showing that Rikiloy 3757 developed by this study is stronger than commercial alloys of the same grade.

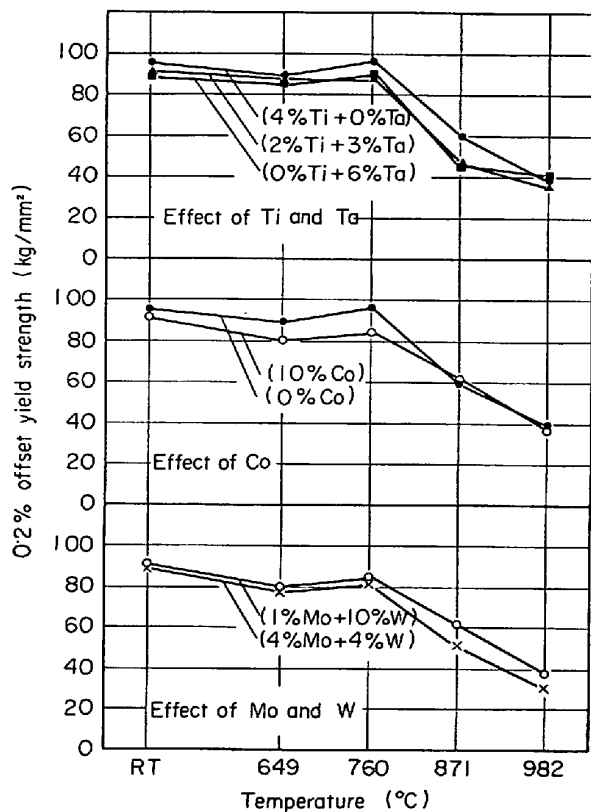


Fig. 6. Effect of γ and γ' composition on 0.2% offset yield strength, showing that Ti is more effective than Ta to improve yield strength on higher temperature side, that Co has no effect on yield strength on higher temperature side, and that W is more effective than Mo to improve yield strength especially on higher temperature side.

γ' 組成中の Ti と Ta では Ti の方が高温側の耐力に対しやや有利であり、 γ 組成中の Co は高温側ではほとんど効果がなく、Mo と W では W の方が高温側で有利であることがわかる。また Fig. 7 によると γ 組成中の

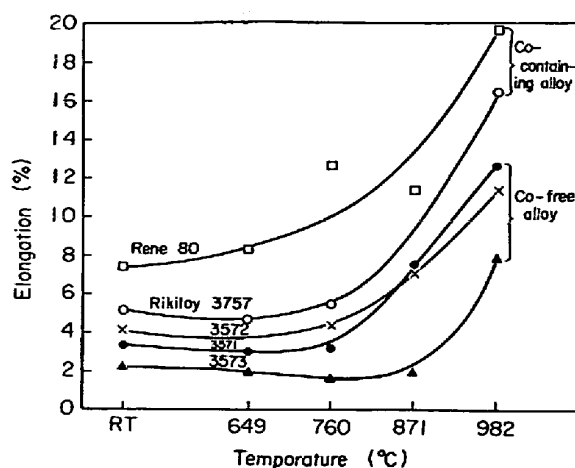


Fig. 7. Comparison of tensile elongation of each alloy, showing that Co improve tensile elongation.

Table 10. Average weight loss (%) of each alloy in sulfidation and vanadium-attack tests, which were performed heating bare test pieces dipped in molten ash (dipping test) or ash-spreaded test pieces (spreading test) at 900°C for 20 hours, showing Ti improves sulfidation resistance.

Alloy	Na ₂ SO ₄ 75% + NaCl 25%	V ₂ O ₅ 75% + Na ₂ SO ₄ 25%	
	10 mm ϕ × 3 mm Dipping test	12 mm ϕ × 3 mm Spreading test	10 mm ϕ × 3 mm Dipping test
Rikiloy 3571	6.8 (2)	9.2 (2)	56.7 (2)
Rikiloy 3572	100 (2)	10.4 (2)	46.9 (2)
Rikiloy 3573	100 (2)	4.2 (2)	74.2 (2)
Rikiloy 3757	25.4 (2)	12.1 (2)	61.1 (2)
René 80	4.4 (2)	10.6 (2)	54.8 (2)
Inconel 713C	100 (2)	5.1 (2)	73.9 (2)

Numbers in () indicate numbers of test pieces.

Co は引張り伸びの向上に効果がある。

4.2.4 耐食耐酸化試験結果

Table 10 に耐食試験における各合金の腐食減量を試験前の各試験片重量に対する百分率で示す。Table 10 で腐食減量が 100% のものは試験片が完全に腐食されつくしたことを示す。Table 10 から耐硫化性に対しては γ' 組成中の Ti と Ta で Ti の方がいちじるしく有効であること、 γ 組成中の Co は耐硫化性をやや低下させる可能性があることがわかる。3757 と René 80 を比較すると後者の方が耐硫化性がややすぐれているが、これは γ 組成中の Mo と W の差によるものかあるいは γ' 組成中の Ti 量の差によるものか不明である。3757 は 713C に比べれば耐硫化性ははるかによい。耐 V アタック試験における塗布加熱は試験片の上下面にアセトンで懸濁

させた灰分を 50mg/cm² 宛塗布して試験した。塗布加熱と全浸漬では合金の耐Vアタック性の順位が異なり、合金間の差が不明瞭であるが、全般に耐Vアタック性は耐硫化性に比べ合金間の差が小さく、耐硫化性で認められた γ' 組成中の Ti と Ta の顕著な差もとくに認められない。

Fig. 8 に耐酸化試験結果を示す。 γ' 組成中の Ti と Ta の耐酸化性におよぼす影響は必ずしも明確でないが少なくとも耐硫化性の場合のように Ti の方が有利であることはない。René 80 と 3757 がほかの4合金に比し耐酸化性が悪いのは Co が耐酸化性を低下するとも考えられるが、Al が低いので Al が影響している可能性もある。3757 は René 80 より 1100°C における耐酸化性がよいが 713°C に比べれば劣る。

4.2.5 検討

(1) クリープ破断性質について

γ' 組成中の Ti と Ta の効果の差はこれら元素の γ' 中への固溶度の差にもとづくものと考えられる。

γ 組成中の Co は 871°C でのクリープ破断強度を高めるのにいちじるしく効果があるが、クリープ破断伸びも改良しているところからみてクリープ速度を低下するよりもむしろ加速クリープを持続させて破断を遅らせる効果の方が大きいと考えられる。Co は粒界の炭化物の析出状況に影響し、粒界を強化してクラックの発生または成長を抑制する効果をもつ可能性がある。 γ 組成中の Mo と W では理論的分析における a_r に対する効果はまったく同じであつたが、クリープ破断強度に差が生じた

のは両元素の γ の拡散係数を低下させる効果の大きさに差があるためと考えられる。

(2) 引張り性質について

γ' 組成中の Ti と Ta の高温側の耐力に対する効果の差は、Nb が γ' の耐力の絶対値を上昇させるだけなのに対し、Ti は γ' の耐力のピーク温度を上昇させる作用もあること²⁶⁾を考えると、Ta は Nb と同様な作用をすることが予想されるので、Ti と Ta の γ' の耐力に対する作用の本質的な相違による可能性がある。 γ 組成中の Co が高温引張り伸びを向上させるのは前述したように Co が粒界の炭化物析出状況に影響し、粒界を強化しているのかもしれない。 γ 組成中の Mo と W の高温耐力におよぼす効果の差は無視できないので高温耐力に作用する組織要因として γ 組成も考慮する必要がある。

(3) 耐食耐酸化性について

理論的分析では耐食耐酸化性に作用する組織要因として γ' 量と γ 組成中の Cr 含有量だけを取りあげたが、 γ' 組成中の Ti と Ta の耐硫化性におよぼす影響の顕著な差からみて γ' 組成も耐硫化性に作用する重要な要因とみなさなければならない。また γ 組成中の Co も耐硫化性に作用する可能性のある組織要因として無視できない。

理論的分析では耐食耐酸化性をまとめて一つの性質要因としたが、耐硫化性、耐Vアタック性および耐酸化性に作用する組織要因は必ずしもすべては一致しないのでより正確にはこれらの性質をそれぞれ別個の性質要因とみなす必要がある。これらの3性質のうちでは実用上耐硫化性をもつとも重要であるので耐食耐酸化性の評価は耐硫化性に重点をおいて行なう必要がある。

(4) 合金の実用性について

3757 はクリープ破断強度が実用合金の René 80、738 および 713C に比べて高く、高温耐力も René 80 よりやや高く、耐硫化性は René 80 に比べてやや劣るが 713°C よりかはるかにすぐれているので実用合金としての価値が高い。

4.3 γ' 量の各種性質におよぼす影響

4.3.1 試料

Rikiloy 合金の中から γ' 組成として Ti, Ni, Ta の3種類の元素のうち Ti のみを含み、 γ 組成として Mo と W のうちの W 方が比較的多く、かつ Co を 10% 含む合金のうちから γ' 量および Cr 含有量の異なる3種類の合金(うち1種は前回と同じ 3757)を選び、さらに比較用合金として Mar M 200(以後 M 200 とする)および René 80 の2種類の実用合金を選んで実験を行なった。これらの合金の標準化学組成と組織要因パラメー

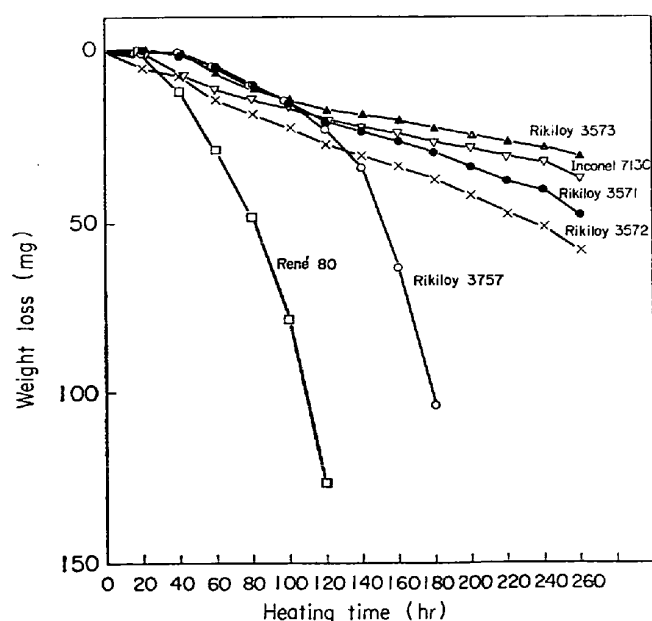


Fig. 8. Result of oxidation test at 1100°C (Average of two test pieces).

Table 11. Nominal and real chemical compositions (wt%) and parameters of structural factors of experimenting alloys.

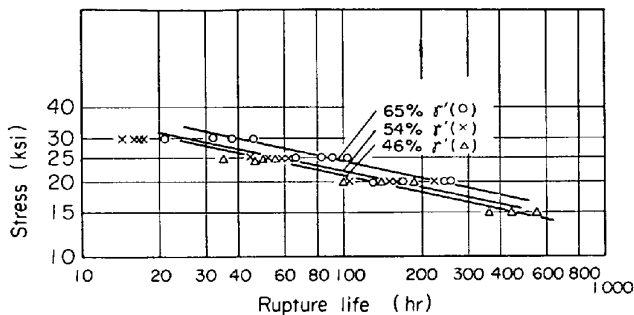
Alloy (Heat No)	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Nb	B	Zr	Ni	γ Grain diameter (mm)	Amount of γ' (%)	a_{γ} (Å)	$a_{\gamma'}$ (Å)	LM (Å)	N_V	$N_{V'}$
Rikiloy 481	0.15	6.0	10.0	2.0	14.0	3.0	6.0	—	0.015	0.05	Bal		65.0	3.594	3.595	0.000	2.09	2.23
(Y 2755)	0.08	6.02	9.12	2.00	13.44	2.90	5.78	—	0.010	0.05	Bal	0.5~1						
(Y 2794)	0.14	5.95	9.49	2.08	14.52	2.97	6.14	—	0.012	0.06	Bal	2~3						
Rikiloy 2602	0.15	10.0	10.0	3.0	10.0	3.0	5.0	—	0.015	0.05	Bal		54.4	3.592	3.592	-0.000	2.18	2.27
(Y 2756)	0.11	9.75	9.68	2.94	9.56	3.01	4.90	—	0.013	0.05	Bal	0.5~1						
(Y 2795)	0.14	9.82	9.57	2.80	10.18	3.14	4.86	—	0.008	0.05	Bal	2~3						
Rikiloy 3757	0.15	14.0	10.0	1.0	10.0	3.0	4.0	—	0.015	0.05	Bal		46.3	3.587	3.589	0.002	2.25	2.30
(Y 2757)	0.12	14.15	9.68	1.08	9.72	3.08	4.00	—	0.013	0.04	Bal	<0.5						
(Y 2796)	0.15	13.69	9.94	1.07	10.20	3.14	4.16	—	0.010	0.05	Bal	2~3						
Mar M 200	0.15	9.0	10.0	—	12.5	5.0	2.0	1.0	0.015	0.05	Bal		59.3	3.582	3.584	0.002	2.14	2.32
(Y 2761)	0.14	9.06	9.50	—	11.86	4.90	1.83	1.27	0.012	0.06	Bal	<0.5						
(Y 2797)	0.16	8.96	9.97	—	12.20	5.09	1.65	1.07	0.010	0.05	Bal	8~9						
René 80	0.15	14.0	9.5	4.0	4.0	3.0	5.0	—	0.015	0.05	Bal		49.3	3.589	3.589	-0.000	2.26	2.31
(Y 2762)	0.21	14.05	9.30	4.00	3.95	3.15	5.06	—	0.009	0.03	Bal	<0.5						

ターおよび実際の化学組成を Table 11 に示す. Table 11 の Rikiloy 3 合金の比較より γ' 量の影響を調べることができる. また γ' 量がほぼ同じレベルの 2602 と M 200 および 3757 と René 80 を比較することにより Rikiloy 合金と実用合金の比較ができる.

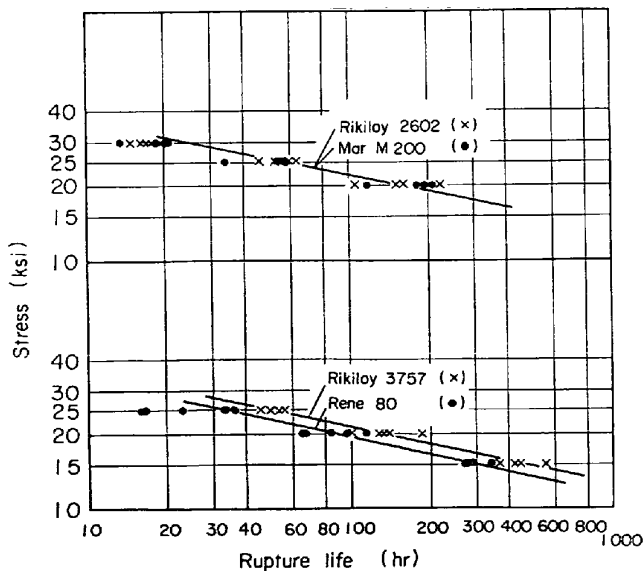
試料は γ 粒度の異なる 2 種類ずつを溶製した. 各合金は Table 8 の A と C の熱処理を施した. なお耐食耐酸化試験の比較材としては前回の 713C も使用した.

4.3.2 クリープ破断試験結果

Fig. 9 に 982°C のクリープ破断強度を示す. 各合金とも結晶粒度および熱処理による差は小さいので Fig. 9 a) ではこれらの差を区別せずにプロットし, また 46%



a) Effect of amount of γ' on stress rupture strength at 982°C, showing that stress rupture strength increases with the increase of amount of γ' .



b) Comparison between stress rupture strength of Rikiloy alloys and that of commercial alloys at 982°C, showing that Rikiloy 2602 has the same strength level as Mar M200, on the other hand Rikiloy 3757 has higher strength than René 80.

Fig. 9. Stress rupture strength, at 982°C.

γ' (3757) については前回の試料の熱処理 A および C の値も同時にプロットした. また Fig. 9b) の 3757 と René 80 については前回の値もすべてプロットした. Fig. 9a) から γ' 量が 46~65% の範囲では γ' 量の増加にともないクリープ破断強度が向上することがわかる. また Fig. 9b) から γ' 量が 50% 台の 2602 と M 200 はほぼ同程度のクリープ破断強度をもつが, γ' 量が 40% 台の 3757 と René 80 では前回同様前者の方がかなりクリープ破断強度が高いことが確認できる.

4.3.3 引張り試験結果

Fig. 10 には γ 粒度が微粒と粗粒の両方について耐力におよぼす γ' 量の影響を示す. 試験はいずれも鑄造状態の試料について行なった. γ' 量のいかににかかわらず γ' 量の増加にともない高温側の耐力は上昇するが, 一方 γ 粒度の影響も大きく γ 粒度が微細なほうが耐力は高い. Fig. 11 には粗粒材について引張り伸びにおよぼす γ' 量の影響を示すが, γ' 量が少ないほど高温側の伸びは大きい.

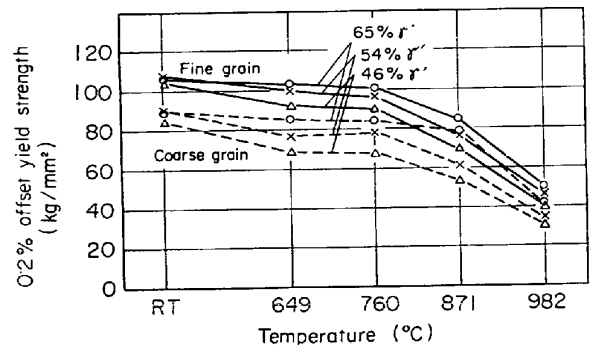


Fig. 10. Effect of amount of γ' and γ grain size on 0.2% offset yield strength, showing that yield strength increases with the increase of amount of γ' and with the decrease of γ grain size.

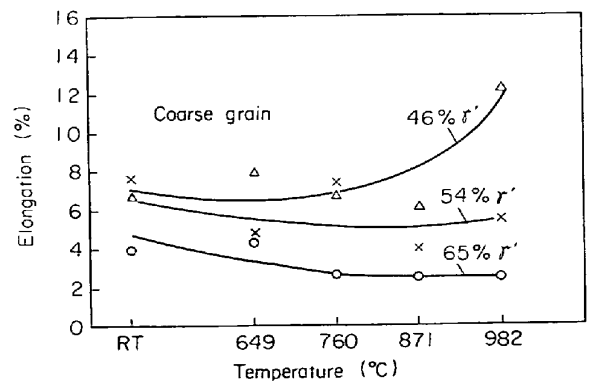


Fig. 11. Effect of amount of γ' on tensile elongation, showing that elongation decreases with the increase of amount of γ' .

Table 12. Average weight loss (%) of each alloy in sulfidation and vanadium-attack dipping and spreading tests which were performed heating test pieces at 900°C for 20 hours, showing that sulfidation resistance and also vanadium-attack resistance at least in the case of spreading test increase with the increase of Cr content or with the decrease of amount of γ' .

Alloy	Na ₂ SO ₄ 75%+NaCl 25% test piece size 10 mm ϕ × 3 mm		V ₂ O ₅ 75%+Na ₂ SO ₄ 25% test piece size 10 mm ϕ × 3 mm	
	Dipping test	Spreading test	Dipping test	Spreading test
Rikiloy 481	100 (4)	23.8 (4)	45.3 (2)	65.2 (4)
Rikiloy 2602	100 (4)	10.9 (2)	58.2 (2)	42.7 (4)
Rikiloy 3757	16.5 (6)	5.3 (6)	49.5 (4)	31.5 (6)
MarM 200	83.7 (4)	30.9 (4)	79.2 (2)	38.2 (4)
René 80	3.7 (4)	3.4 (4)	68.3 (4)	24.7 (4)
Inconel 713C	100 (2)	65.4 (2)	73.9 (2)	18.1 (2)

Numbers in () indicate numbers of test pieces.

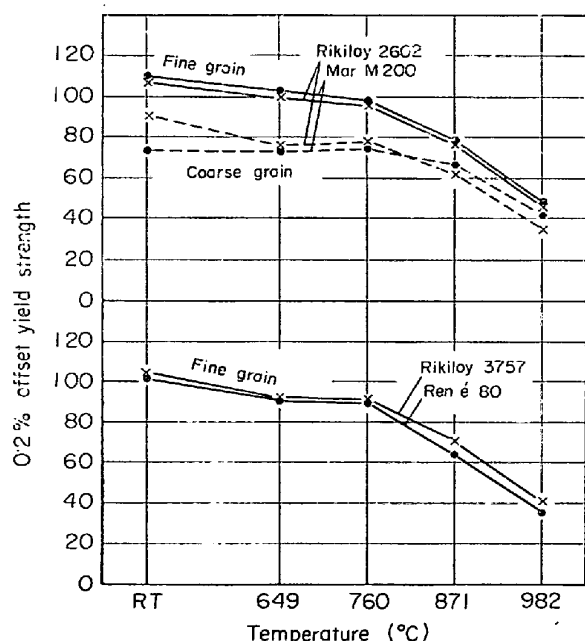


Fig. 12. Comparison of 0.2% offset yield strength between Rikiloy alloys and commercial alloys, showing that Rikiloy 2602 has slightly lower yield strength than Mar M 200, on the other hand Rikiloy 3757 has higher yield strength than René 80.

Fig. 12 には Rikiloy 合金と実用合金の耐力の比較を示す。2602 と M 200 では高温側の耐力はわずかに後者の方が高く、一方 3757 と René 80 では前回と同様高温側の耐力において前者の方がやや高いことが確認できる。

4.3.4 耐食耐酸化試験結果

Table 12 に耐食試験結果を前回の試料および試験結果も加えて平均値で示した。塗布加熱における灰分の塗布は溶融した灰分中に試験片を浸漬後引き上げて灰分が試験片の全面にほぼ 250mg/cm² 程度付着するようにした。耐硫化試験における腐食減量は全浸漬の方が塗布加

熱に比し絶対量が多く、合金間の差も大きくバラツキも少ないが、合金間の相対的な耐硫化性の順序は全浸漬と塗布加熱ではほぼ一致している。耐硫化性は γ' 量が少なくなり Cr 含有量が多くなるほど向上する。2602 の耐硫化性は M 200 に比べて大差なく、一方 3757 は前回同様 René 80 に比べると耐硫化性がやや劣るが 713C に比べればはるかにすぐれている。耐 V アタック試験における腐食減量は全浸漬と塗布加熱の絶対量の多少が合金によつて異なり、合金間の相対的な耐 V アタック性がいちじるしく異なるが、塗布加熱の場合についてみると γ' 量の減少あるいは合金の Cr 含有量の増大にともない耐 V アタック性は向上する。また 2602 は M 200 とほぼ同程度で、3757 は René 80 や 713C よりやや劣る。全般に耐 V アタック性は耐硫化性ほど合金間の差が顕著でない。

Fig. 13 に耐酸化試験結果をこれまでに溶製した全試料につき 2 個ずつ試験した値の総平均で示した。Fig. 13 から γ' 量の減少にともないあるいは Cr 含有量の増大にともない耐酸化性が向上することがわかる。また M 200 と 713C がほかの 4 合金に比しよいことから Al も耐酸化性に有効であると考えられる。2602 は M 200 に比し耐酸化性が劣り、3757 は René 80 よりやや良いが 713C に比べると劣る。

4.3.5 検討

(1) クリープ破断性質について

γ' 量の増加にともないクリープ破断強度は向上するが、Photo. 1 に示すように 65% γ' でかなりの量の共晶 γ' が存在するのでこれ以上 γ' 量を増加させてもクリープ破断強度がそれほど向上するとは思われず、 γ' 量の上限を 75% としたことはほぼ妥当であつたと判断される。Fig. 9a) で γ' 量が 54% の 2602 がほかの 2 合金の中間的な γ' 量をもつにもかかわらずクリープ破断

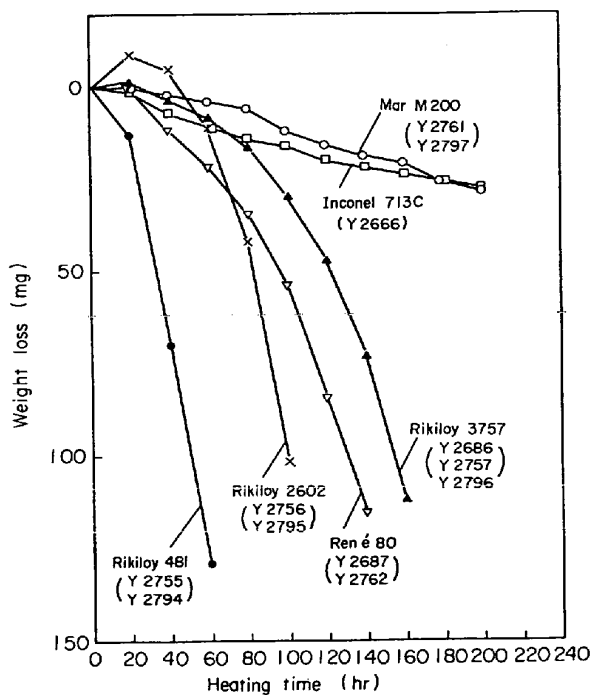


Fig. 13. Result of oxidation test at 1100°C, showing that oxidation resistance increases with increase Cr content or with the decrease of amount of γ' .

強度はこれら2合金の中間よりやや低い、これは Mo を 3% 含むため a_T が比較的大きい割には W が高くないためと考えられる。

(2) 引張り性質について

γ' 量の増加にともない高温耐力が上昇するのは理論的分析結果から予想される通りであるが、 γ 粒度の高温耐力におよぼす効果も無視できず、この種の合金においても Hall-Petch の関係⁴²⁾における結晶粒度依存項はかなりのウエイトをもつことがわかる。

(3) 耐食耐酸化性について

耐硫化試験は全浸漬と塗布加熱で合金間の相対的な耐硫化性がほぼ一致するのでどちらで試験してもよいわけであるが、合金間の差を明確にし、試験結果のバラツキを少なくする意味から全浸漬の方が有利である。耐 V アタック試験結果は全浸漬と塗布加熱で合金間の相対的な耐食性が異なること、全浸漬の方が塗布加熱に比し腐食減量が必ずしも多くならないことなどの点で耐硫化試験結果とは本質的に異なっている。このことを現象的に解釈すると Na_2SO_4 は灰分そのものにより腐食作用をもつのに対し V_2O_5 は大気中の酸素による酸化を促進する触媒作用だけであり、 V_2O_5 75% + Na_2SO_4 25% の灰分を塗布した場合は V_2O_5 の作用が主であるがこの灰分に全浸漬した場合は Na_2SO_4 の作用も相対的に強くなつてく

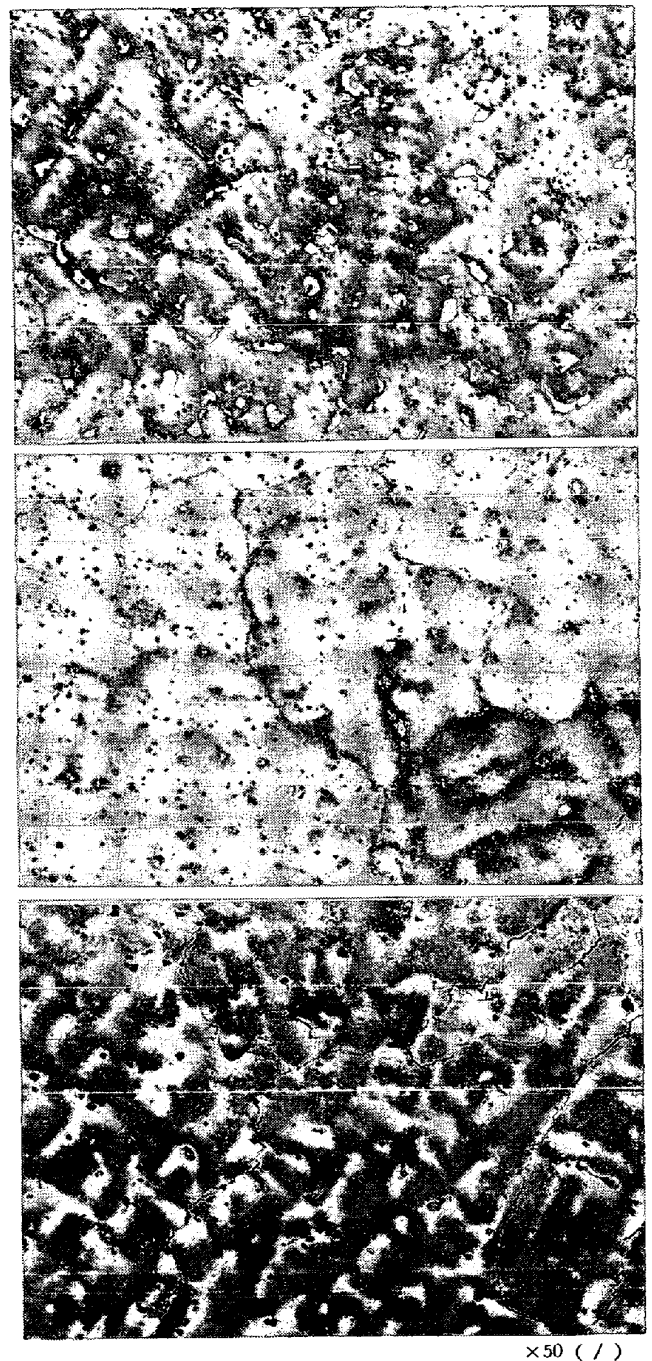


Photo. 1. Relation between amount of γ' and as-cast structure, showing that 65% γ' alloy (top) has considerable amount of eutectic γ' , that 54% γ' alloy (middle) has a little amount of eutectic γ' , and that 46% γ' alloy (bottom) has no eutectic γ' .

るものと思われる。したがって耐 V アタック性は実用上の腐食機構により近いと考えられる塗布加熱で評価すべきであるが、純粋な耐 V アタック性を評価するなら Na_2SO_4 の灰分は混ぜない方が良くかもしれない。

(4) 合金の実用性について

今回の実験によつて 3757 は実用合金としての価値が

高いことが再確認された。2602 は M 200 に比しとくにすぐれている点がないので実用合金としてはとくに価値はなく、10%Cr の合金としてはさらに Mo が低く W が高い合金を選択すべきである。481 は耐食耐酸化性は劣るがクリープ破断強度や高温耐力は M 200 よりも高いのでコーティングを施して使用する合金としては実用価値がある。

4.4 最終的合金選定

以上の実験結果より理論的分析によつて抽出した 4336 個の合金組成の中から実用上有用な合金を選定する基準としてつぎの 4 点があきらかになった。

(1) γ' 組成中の Ti, Nb, Ta のうちクリープ破断強度、高温耐力および耐硫化性の点から Ti がもつとも有利であるので、Nb あるいは Ta を含まず Ti のみを含む合金を選定すべきである。

(2) γ 組成中の Mo と W ではクリープ破断強度および高温耐力の点で W の方が有利であるから Mo よりも W を多量に含む合金を選定すべきである。

(3) Co は耐硫化性をやや低下させる可能性があるが、クリープ破断強度および高温引張り伸びに対する有

効性が高いので Co が 10% 程度添加された合金を選定すべきである。

(4) γ' 量を増加するとクリープ破断強度および高温耐力は向上するが耐食耐酸化性は低下するので、実用性能に対しどの性質要因が重要であるかを使用条件にあわせて判断した上で適当な γ' 量レベルを決定する必要がある。

以上の選定基準に従い Rikiloy 合金の中から Table 13 に示す条件を満足する合金を抽出したところ 59 種の合金が抽出された。この 59 種の合金から同一 Cr 含有

Table 13. Concrete selecting conditions.

Cr (%)	Nb (%)	Ta (%)	Co (%)	Mo (%)	Amount of γ' (%)
6	0	0	10	2	60
8	0	0	10	2	55
10	0	0	10	2	50
12	0	0	10	3	45
14	0	0	10	4	40
16	0	0	10	5	35
18	0	0	10	6	30
20	0	0	10	7	25
22	0	0	10	—	—

Table 14. Standard chemical compositions (wt%) and parameters of structural factors of ultimately selected alloys.

Rikiloy No	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	B	Zr	Ni	Amount of γ' (%)	a_r (Å)	$a_{r'}$ (Å)	LM (Å)	N_V	$N_{V'}$
414	0.15	6.0	10.0	—	14.0	4.0	6.0	0.015	0.05	Bal	73.8	3.592	3.591	-0.001	2.24	2.27
438	0.15	6.0	10.0	1.0	14.0	3.5	6.0	0.015	0.05	Bal	69.5	3.593	3.593	-0.000	2.16	2.25
481	0.15	6.0	10.0	2.0	14.0	3.0	6.0	0.015	0.05	Bal	65.0	3.594	3.595	0.000	2.09	2.23
1941	0.15	8.0	10.0	2.0	8.0	3.5	7.0	0.015	0.05	Bal	69.6	3.591	3.592	0.001	2.24	2.28
1942	0.15	8.0	10.0	2.0	10.0	3.5	6.0	0.015	0.05	Bal	65.5	3.591	3.591	0.000	2.19	2.27
1950	0.15	8.0	10.0	2.0	12.0	3.0	6.0	0.015	0.05	Bal	62.7	3.594	3.594	0.000	2.19	2.25
2589	0.15	10.0	10.0	—	14.0	2.5	6.0	0.015	0.05	Bal	57.9	3.590	3.595	0.005	2.21	2.24
2590	0.15	10.0	10.0	1.0	14.0	2.0	6.0	0.015	0.05	Bal	53.4	3.591	3.597	0.006	2.16	2.22
3056	0.15	12.0	10.0	—	12.0	3.5	4.0	0.015	0.05	Bal	52.6	3.586	3.588	0.002	2.23	2.30
3058	0.15	12.0	10.0	—	14.0	3.0	4.0	0.015	0.05	Bal	49.3	3.588	3.590	0.002	2.22	2.27
3114	0.15	12.0	10.0	3.0	8.0	3.5	4.0	0.015	0.05	Bal	50.9	3.589	3.588	-0.002	2.22	2.30
3121	0.15	12.0	10.0	3.0	10.0	3.0	4.0	0.015	0.05	Bal	47.6	3.591	3.590	-0.001	2.21	2.28
3757	0.15	14.0	10.0	1.0	10.0	3.0	4.0	0.015	0.05	Bal	46.3	3.587	3.589	0.002	2.25	2.30
3759	0.15	14.0	10.0	1.0	12.0	2.5	4.0	0.015	0.05	Bal	42.9	3.589	3.591	0.003	2.23	2.27
3804	0.15	14.0	10.0	4.0	6.0	3.0	4.0	0.015	0.05	Bal	44.6	3.590	3.588	-0.001	2.24	2.30
3811	0.15	14.0	10.0	4.0	8.0	2.5	4.0	0.015	0.05	Bal	41.3	3.592	3.591	-0.001	2.22	2.28
4115	0.15	16.0	10.0	—	12.0	2.0	4.0	0.015	0.05	Bal	37.0	3.586	3.593	0.007	2.22	2.26
4123	0.15	16.0	10.0	2.0	10.0	2.0	4.0	0.015	0.05	Bal	36.7	3.589	3.593	0.003	2.24	2.26
4129	0.15	16.0	10.0	3.0	6.0	2.5	4.0	0.015	0.05	Bal	39.0	3.586	3.589	0.003	2.22	2.30
4153	0.15	16.0	10.0	5.0	4.0	2.5	4.0	0.015	0.05	Bal	38.6	3.590	3.589	-0.001	2.25	2.30
4286	0.15	18.0	10.0	4.0	4.0	2.0	4.0	0.015	0.05	Bal	33.3	3.587	3.591	0.004	2.24	2.30
4332	0.15	20.0	10.0	5.0	2.0	1.5	4.0	0.015	0.05	Bal	27.9	3.587	3.592	0.005	2.25	2.29
Allowable range	$\pm 0.15 \pm 1.0 \pm 5.0 \pm 0.5 \pm 1.0 \pm 0.25 \pm 0.5 - 0.015 - 0.05$										$+0.025 + 0.25$					

Table 15. Nominal and real chemical compositions (wt%) and parameters of structural factors of experimenting alloys.

Alloy (Heat No)	C	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	B	Zr	Ni	Nb	Amount of γ' (%)	a_{γ} (Å)	$a_{\gamma'}$ (Å)	LM (Å)	N_{γ}	$N_{\gamma'}$
Rikiloy 4123 (Y3042)	0.15	16.0	10.0	2.0	10.0	2.0	4.0	0.015	0.05	Bal	—	36.7	3.589	3.593	0.003	2.24	2.26
	0.10	15.42	9.80	2.12	9.50	2.06	4.05	0.015	0.05	Bal	—	—	—	—	—	—	—
Rikiloy 4129 (Y3043)	0.15	16.0	10.0	3.0	6.0	2.5	4.0	0.015	0.05	Bal	—	39.0	3.586	3.589	0.003	2.22	2.30
	0.15	15.53	9.75	3.05	5.66	2.56	4.08	0.017	0.05	Bal	—	—	—	—	—	—	—
Rikiloy 4286 (Y3044)	0.15	18.0	10.0	4.0	4.0	2.0	4.0	0.015	0.05	Bal	—	33.3	3.587	3.591	0.004	2.24	2.30
	0.15	17.65	9.85	3.91	3.85	2.13	3.99	0.019	0.06	Bal	—	—	—	—	—	—	—
Udimet 710 (Y3045)	0.07	18.0	15.0	3.0	1.5	2.5	5.0	0.020	—	Bal	—	42.3	3.587	3.589	0.002	2.39	2.35
	0.07	17.85	14.95	3.00	1.40	2.57	5.00	0.015	—	Bal	—	—	—	—	—	—	—
Udimet 500 (Y3046)	0.08	18.0	18.5	4.0	—	2.9	2.9	0.006	0.01	Bal	—	32.5	3.582	3.583	0.001	2.27	2.41
	0.06	17.82	17.95	4.19	—	2.98	3.10	0.007	0.06	Bal	—	—	—	—	—	—	—
MarM 421 (Y2897) Inconel 713C (Y2666) Inconel 713LC (Y3183) René 80 (3182) Rikiloy 3757 (Y3181)	0.17	15.05	8.86	2.09	3.60	4.07	1.83	0.015	0.06	Bal	2.15	—	—	—	—	—	—
	0.13	12.37	—	4.90	—	5.79	0.77	0.010	0.11	Bal	2.13	—	—	—	—	—	—
	0.06	11.90	—	4.51	—	5.67	0.66	0.011	0.12	Bal	2.09	—	—	—	—	—	—
	0.18	13.59	10.40	3.87	4.05	3.16	5.06	0.012	0.013	Bal	—	—	—	—	—	—	—
	0.12	13.21	10.40	1.06	9.67	3.12	3.83	0.012	0.05	Bal	—	—	—	—	—	—	—

量では γ' 量が多いほどよい (ただし γ' 量 65% 以上ではこの原則は使わない), γ' 量が同レベルなら a_{γ} が大きいほど, さらに a_{γ} が同じなら $a_{\gamma'}$ が大きいほどよいという原則によつてほかによりよい合金が存在するような合金を除去し, 実用上有用な合金として最終的に Table 14 に示す 22 種類の合金を選定した.

4.5 γ' 量 30% 台の合金の確認実験

4.5.1 試料

これまで γ' 量が 40% 以上の合金についてはいくつか実験を行なったので, ここでは最終的に選定した 22 種類の中から γ' 量が 30% 台の 3 合金を選んで同レベルの γ' 量の既成合金と比較した. Table 15 に実験合金の標準化学組成と組織要因パラメーターおよび実際の化学組成を示す. Udimet 710 (以後 U 710 とする) は 4123 と 4129 の比較材であり, Udimet 500 (以後 U 500 とする) は 4286 の比較材である. Mar M 421 以下の 5 合金は耐食耐酸化試験に用いた試料である. 5 合金のうち U 500 を除く 4 合金の試料はいずれも γ 粒度が 3~6 mm 程度であるのに対し U 500 のみは 18~26 mm と異常に粗大であつた. 予備実験として 5 合金に対しそれぞれ 3 種類ずつの熱処理を施してクリープ破断試験を行ない, もつとも適当な熱処理としていずれの合金に対しても 1150°C×2hr AC+1080°C×4hr AC+760°C×16 hr AC なる熱処理を施して各種試験に供した.

4.5.2 クリープ破断試験結果

Fig. 14 に各合金のクリープ破断強度の比較を示す. Fig. 14 から 871°C と 982°C では 4123 と 4129 のクリープ破断強度が逆になるが両合金とも比較材の U 710 に比べれば両温度でクリープ破断強度が高いことがわかる. また 4286 は比較材の U 500 に比し両温度でクリープ破断強度が高く, とくに高温側でその差が大きくなる. Table 16 には各合金のクリープ破断伸びを示す. 4123 と 4129 では 871°C と 982°C の伸びが逆転している. また 4123 および 4129 と U 710 を比較すると 871°C の伸びは大差ないが 982°C の伸びは

Table 16. Average stress rupture elongation (%) of each alloy, showing that elongation of Rikiloy 4123 is higher than that of Rikiloy 4129 at 871°C, but they are reversed at 982°C, which corresponds to the reversal of stress rupture strength.

Temperature	Rikiloy 4123	Rikiloy 4129	Rikiloy 4286	Udimet 710	Udimet 500
871°C	7.0	4.3	9.6	6.2	7.2
982°C	11.9	13.6	16.9	6.4	33.9

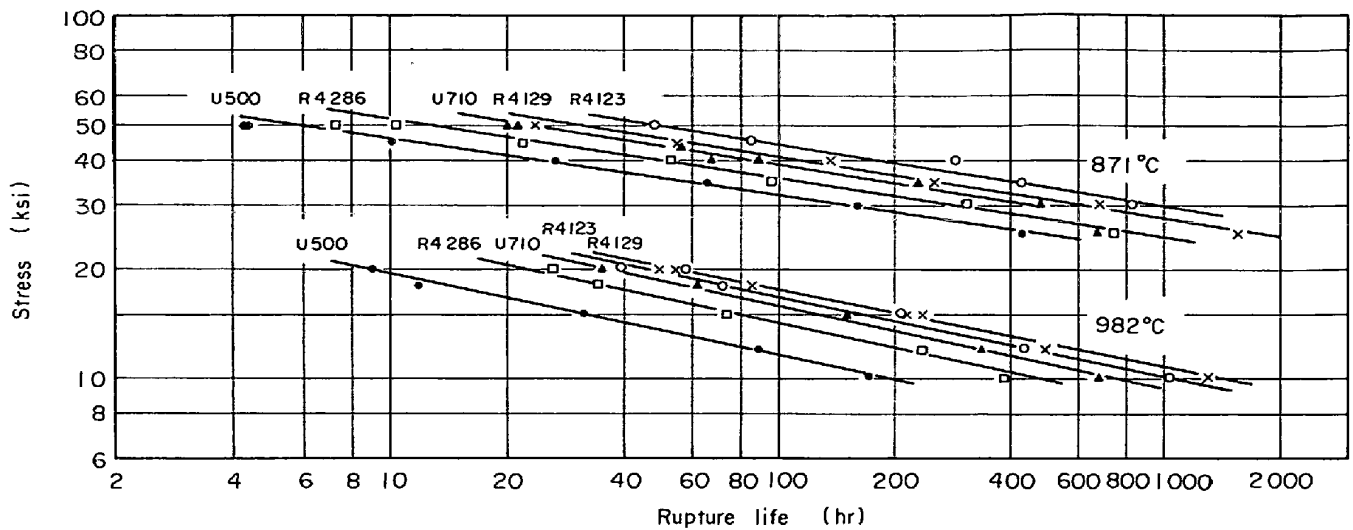


Fig. 14. Comparison of stress rupture strength at 871°C and 982°C between Rikiloy alloys and commercial alloys of almost the same grade, showing that Rikiloy 4123 and 4129 have higher rupture strength than comparative Udimet 710 and that Rikiloy 4286 also has higher rupture strength than comparative Udimet 500.

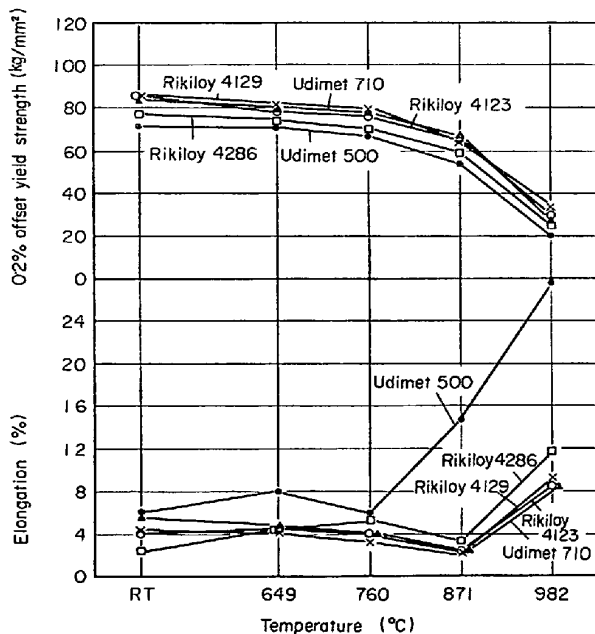


Fig. 15. Comparison of 0.2% offset yield strength and tensile elongation between Rikiloy alloys and commercial alloys, showing that yield strength and tensile elongation of Rikiloy 4123 and 4129 are almost the same as those of comparative Udimet 710, on the other hand yield strength of Rikiloy 4286 is higher and tensile elongation of it is smaller than yield strength and tensile elongation of comparative Udimet 500 respectively.

Table 17. Average weight loss (%) of each alloy in dipping sulfidation test and spreading vanadium-attack test, showing that five alloys in the upper part of the table have almost the same sulfidation resistance which is better than that of any of five alloys in the lower part of the table, while vanadium-attack resistance is not so changeable as sulfidation resistance.

Alloy	Na ₂ SO ₄ 75% + NaCl 25% 900°C × 20 hr	V ₂ O ₅ 75% + Na ₂ SO ₄ 25% 900°C × 20 hr
Rikiloy 4128	0.2 (4)	17.0 (2)
Rikiloy 4129	0 (4)	14.3 (2)
Rikiloy 4286	0.1 (4)	12.1 (2)
Udimet 710	0.2 (4)	12.3 (2)
Udimet 500	0.1 (4)	8.7 (2)
MarM 421	40.0 (6)	11.5 (4)
Inconel 713C	76.8 (2)	8.8 (2)
Inconel 713LC	100 (2)	18.8 (2)
René 80	5.6 (2)	18.6 (2)
Rikiloy 3757	9.5 (2)	17.3 (4)

Numbers in () indicate numbers of test pieces.

い。クリープ破断後の組織は 4123 のとくに高温長時間試験後のものに $\text{TiC} + \text{マトリックス} \rightarrow \text{M}_6\text{C} + \gamma'$ なる反応による M_6C 炭化物の析出が目立つ程度で σ 相や η 相などの析出はまったく認められなかった。

4.5.3 引張り試験結果

Fig. 15 に各合金の耐力と引張り伸びの比較を示す。Fig. 15 から 4123 および 4129 は U 710 と同等の耐力をもち、4286 は U 500 に比し全温度範囲にわたって約 5 kg/mm² 程度耐力が高く、一方、引張り伸びは 4123, 4129 および U 710 の 3 者は同程度で 4286 は

U 710 の方がかなり小さい。これに対し 4286 と U 500 の 982°C の伸びを比較すると後者の方がはるかに大き

U 500 に比しかなり小さいことがわかる。

4.5.4 耐食耐酸化試験結果

Table 17 に耐食試験結果を示す。耐硫化試験は全浸漬、耐Vアタック試験は塗布加熱で行なつた。耐硫化性は4123以下の5合金の間にほとんど差は認められず、これらはいずれもM421以下の比較材の5合金に比べすぐれている。一方耐Vアタック性は4123から4129さらに4286としだいによくなり、U710は4286と同程度でU500は5合金のうちではもつともよい。耐Vアタック性は耐硫化性ほど合金間の差が少ないことは前と同様である。

Fig. 16 には1000°Cの耐酸化試験結果を示す。4123, 4129, 4286, U500, U710の順に耐酸化性はよくなるが、713LCがもつともすぐれている。3757とRené 80は前述した1100°Cの場合とは逆に後者の方が若干よいという結果であつた。

4.5.5 検討

(1) クリープ破断性質について

4123と4129の871°Cと982°Cにおけるクリープ破断強度の逆転はクリープ破断伸びの逆転と対応しているところから定常クリープ速度はいずれの温度においても両合金で大差はなく、加速クリープ段階で温度により両合金に逆転が生じたものと考えられる。U710と4123および4129のクリープ破断強度の差はクリープ破断伸びの差から考えて871°Cでは定常クリープ速度の差によるものであるが982°Cではむしろ加速クリープ段階における差によると考えられる。これに対し、4286とU500のクリープ破断強度の差は定常クリープ速度の差による本質的なものと考えられる。

(2) 引張り性質について

4286とU500の耐力の差は γ 粒度の影響も考えられるが、引張り伸びから考えて合金に特有な差であると考えられる。

(3) 耐食耐酸化性について

耐食耐酸化性に関するこれまでの実験結果を概括すると耐硫化性にはCrとTiが有効に作用し、耐酸化性にはCrとAlが有効に作用するとみなせる。耐Vアタック性についてはあまり明確でないが、 V_2O_5 のみの灰分で試験すればやはりCrとAlが有効に作用すると考えられる。またCoは耐硫化性に対して有害である可能性がある。

(4) 合金の実用性について

4123と4129をU710と比較するとクリープ破断強度がすぐれ、高温引張り耐力、高温引張り伸びおよび耐硫化性は同程度であるので実用価値は大いにある。と

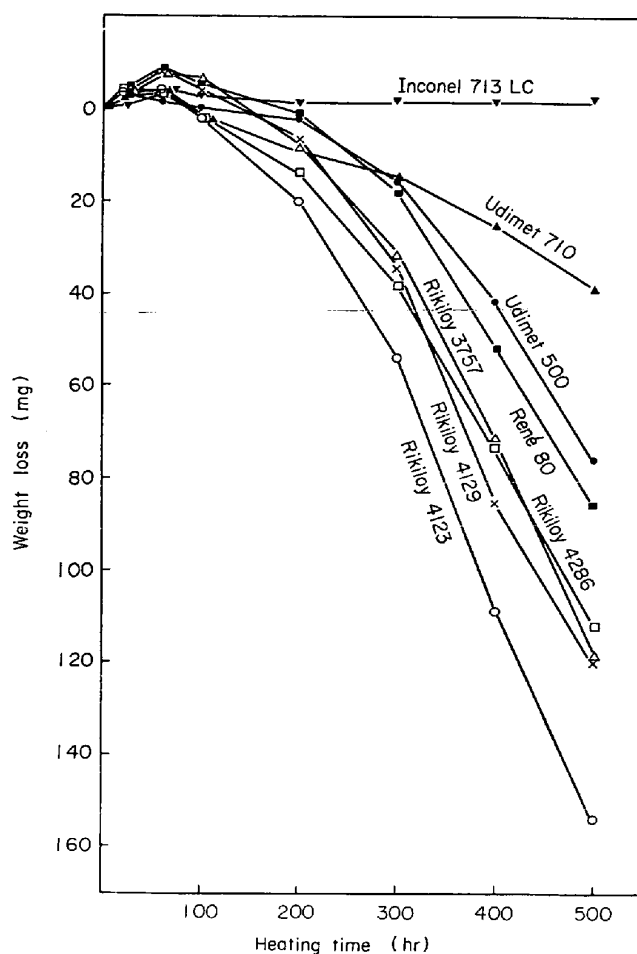


Fig. 16. Result of oxidation test at 1000°C.

くに鍛造材として使う場合は4123と4129はU710より γ' 量が少ないので熱間加工性の点でも有利になる可能性がある。4123と4129とでは、前者はクリープ中に $M_{23}C_6$ が析出するという点で組織安定性に若干不安があり、また耐Vアタック性や耐酸化性などを考慮すると後者の方が若干すぐれているといえよう。4286はU500に比しクリープ破断強度および高温耐力がすぐれ、耐硫化性は同程度であるので実用価値は高い。

5. 結 言

理論的分析と実験的検討よりなる独自の合金設計法により、ガスタービンのタービンブレード材料としていくつかの実用価値の高い新しいNi基析出強化型合金を開発し、この合金設計法が複雑な合金の開発にきわめて強力な武器となりうることを実証した。

文 献

- 1) 武田, 湯川: 日本金属学会報, 6 (1967), p. 850
- 2) R. F. DECKER and C. T. SIMS: The Superalloys, ed. by C. T. Sims and W. C. HAGEL, (1972), p. 33, John Wiley and Sons

- 3) R. F. DECKER: Steel-Strengthening Mechanisms, (1970), p. 147, Climax Molybdenum Co.
- 4) G. R. LEVERANT and B. H. KEAR: Met. Trans., 1 (1970), p. 491
- 5) R. G. DAVIES and T. L. JOHNSTON: The Metallurgical Design of a Superalloy, Paper presented at the Fall Meeting of AIME, 1969
- 6) C. P. SULLIVAN, G. A. WEBSTER, and B. J. PEARCY: J. Inst. Metals, 96 (1968), p. 274
- 7) G. A. WEBSTER and B. J. PEARCY: Trans. ASM, 59 (1966), p. 847
- 8) N. S. STOROFF: The Superalloys, ed. by C. T. Sims and W. C. HAGEL, (1972), p. 79 John Wiley and Sons
- 9) O. D. SHERBY and P. M. BURKE: Progress in Materials Science, ed. by B. CHALMERS and W. HUME-ROTHERY, 13 (1968), p. 323, Pergamon Press
- 10) R. F. DECKER and J. W. FREEMAN: Trans. AIME, 218(1960), p. 277
- 11) J. K. Tien and R. P. GAMBLE: Met. Trans., 2 (1971), p. 1663
- 12) 及川, 辛島: 日本金属学会報, 11(1972), p. 567
- 13) E. L. RAYMOND: Trans. AIME, 218 (1967), p. 1415
- 14) W. R. JOHNSON, C. R. BARETT, and W. D. Nix: Met. Trans., 3 (1972), p. 963
- 15) 須藤: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 177
- 16) 須藤, 山田: 日本金属学会誌, 35(1971), p. 231
- 17) 山田, 須藤: 学振 123 委研究報告, 12(1971), p. 231
- 18) 山田, 須藤: 学振 123 委研究報告, 13(1972), p. 141
- 19) 篠田, 松尾, 中浜, 田中: 学振 123 委研究報告, 13(1972), p. 93
- 20) W. PETER und H. SPITZER: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 761
- 21) W. J. PENNINGTON: Metal Prog., 73 (1958) 3, p. 82
- 22) R. F. DECKER, J. P. ROWE, and J. W. FREEMAN: Trans. AIME, 212(1958), p. 686
- 23) F. N. DARMARA, J. S. HUNTINGTON, and E. S. MACHLIN: JISI, 191(1959), p. 266
- 24) P. BEARDMORE, R. G. DAVIES, and T. L. JOHNSTON: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1537
- 25) P. H. THORNTON: Met. Trans., 3(1972), p. 291
- 26) P. H. THORNTON, R. G. DAVIES, and T. L. JOHNSTON: Met. Trans., 1(1970), p. 207
- 27) A. J. ARDELL and R. B. NICHOLSON: Acta Met., 14(1966), p. 1295
- 28) E. H. VAN DER Molen, J. M. OBLA, and O. H. KRIEGER: Met. Trans., 2(1971), p. 1627
- 29) J. E. BRIDGE and G. N. MANIAR: Met. Trans., 3(1972), p. 1005
- 30) O. H. KRIEGER and J. M. BARIS: Trans. ASM, 62(1969), p. 195
- 31) J. A. VACCARI: Mat. Eng., 69(1969)5, p. 21
- 32) M. HANSEN: Constitution of BINARY Alloys, (1958), p. 457, p. 887, McGraw-Hill
- 33) W. J. BOESH and J. S. SLANEY: Metal Prog., 86(1964)1, p. 109
- 34) L. R. WOODYATT, C. T. SIMS, and H. J. BEATTIE: Trans. AIME, 236(1966), p. 519
- 35) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (1958), p. 377, p. 379, p. 516, p. 552, p. 753 p. 791, p. 794, Pergamon Press
- 36) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, vol. 2(1967), p. 85, p. 127, p. 581, p. 583, p. 584, p. 802, p. 838, p. 1091, p. 1148, Pergamon Press
- 37) A. Havalda: Trans. ASM, 62(1969), p. 447
- 38) G. N. MANIAR, J. E. BRIDGE, H. M. JAMES, and G. B. HEYDT: Met. Trans., 1(1970), p. 31
- 39) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 541, p. 968, p. 1057, McGraw-Hill
- 40) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (1958), p. 379, Pergamon Press
- 41) J. Cisse and R. G. DAVIES: Met. Trans., 1 (1970), p. 2003
- 42) N. J. PETCH: Acta. Met., 12(1964), p. 49