

© 1992 ISIJ

## 論文

## レニウムを含むニッケル基単結晶超合金の組織と合金元素の分配比

松木 一弘<sup>\*</sup>・宮崎 省吾<sup>\*</sup>・村田 純教<sup>\*2</sup>  
森永 正彦<sup>\*3</sup>・湯川 夏夫<sup>\*2</sup>

Microstructures and Partitioning Ratios of Alloying Elements in Rhenium Containing Nickel-based Single Crystal Superalloys

Kazuhiro MATSUGI, Shogo MIYAZAKI, Yoshinori MURATA,  
Masahiko MORINAGA and Natsuo YUKAWA

## Synopsis:

In order to obtain some criteria for determining the optimum compositions of rhenium (Re) containing nickel-based single crystal superalloys, the phase stability and the partition ratios of alloying elements between  $\gamma$  and  $\gamma'$  phases were investigated using the Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo-0~1Re (mol%) alloys. Most of Re atoms were found to be distributed mainly in the  $\gamma$  phase and alter significantly the partition ratios of the other elements between  $\gamma$  and  $\gamma'$  phases. It was shown that the decrease of Cr, Ta, W, Mo contents and the increase of Al content were most desirable in the design of alloys containing more than 0.25 mol% Re. Further, in order to investigate the possibility Co addition into the Re containing alloys, its effects on the phase stability and the partition ratios of elements were examined with the Ni-10Cr-12Al-1.5Ti-2.1Ta-2.3W-0.8Mo-0.25Re (mol%) alloys in which 0~9 mol% Co was substituted for Ni. It became evident from the present experiment that the Co substitution for Ni did not induce any large changes in the phase stability and also in the partition ratios of the alloying elements in this system.

**Key words:** Nickel based-single crystal superalloys; Re containing superalloys; phase stability; partition ratio; alloy design.

## 1. 緒 言

著者らはこれまで、ガスタービンやジェットエンジンの動翼等に用いられるニッケル基単結晶超耐熱合金の設計を行ってきた<sup>1)~3)</sup>。いくつかの設計合金は、動翼材に要求される主な特性である高温強度、靭性、高温耐食性、低密度、経済性等が良好で、かつそれらの間のバランスがよくとれた高性能な合金であった。その代表例はNi-10Cr-12Al-Ti-Ta-W-Mo-0.25 Re (mol%) の8元系合金である。これら合金元素のうち例えばWは、高温強度向上には有効であるが、高温耐食性には悪影響を及ぼすことが分かっている<sup>4)</sup>。この例にみられるように、一般に高温強度と高温耐食性に対する合金元素の効果は相反関係にあるものが多い。上記の合金においては、Ta, W, Mo等は主に高温強度の向上のために、Cr,

Ti等は主に高温耐食性の向上のために添加されている。一方、近年Reを微量添加することにより、高温強度と高温耐食性が共に向上去ることが明らかとなっている<sup>2)5)</sup>。しかし、Reは優先的に母相( $\gamma$ )に固溶し、析出相( $\gamma'$ )にはほとんど固溶しないと報告されている<sup>6)</sup>。一方、Reは微量添加しただけでも他の合金元素の $\gamma$ 相および $\gamma'$ 相に対する固溶量を著しく変化させ<sup>6)</sup>、その結果、脆化相(共晶 $\gamma'$ ,  $\alpha$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$ 相等)が過剰に生成しやすくなり<sup>5)7)</sup>、かえって合金性能の劣化を招く恐れがある。この意味で合金にReを添加する際には、各合金元素量の最適化を図ることが必要である。これまでの著者らの実験において、Reを1 mol%含む第二世代合金であるPWA1484<sup>8)</sup>では、1313 K, 137 MPaの条件で行ったクリープ破壊試験後に $\alpha$ (Re, W, Cr, Mo, Coを含む固溶体)相が確認されている。さらに、

平成3年5月23日受付(Received May 23, 1991)

\* 豊橋技術科学大学大学院(Graduate School, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

\*2 豊橋技術科学大学 工博(Toyohashi University of Technology)

\*3 豊橋技術科学大学 Ph. D. (Toyohashi University of Technology)

CMSX-4<sup>9)</sup>では、溶体化熱処理後においても体積率で1%程度の共晶 $\gamma'$ 相が残留した。従って、これら合金の相安定性を考えた場合、合金組成の最適化が図られているとは言い難い<sup>3)</sup>。

合金組成の最適化を図るためにRe添加合金における各合金元素の分配比(各合金元素が $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相に固溶する割合)を把握することが必要不可欠である。しかしReに関する分配比については、これまで信頼できる報告がない。そこで本研究では、著者らがこれまでに設計したNi-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo(mol%)合金(TUT101, Toyohashi University of Technology's Alloy 101)<sup>5)</sup>に0~1mol%Reを添加した合金を溶製し、各種合金元素の分配比を系統的に調べた。さらに相安定性について検討を加え、Reを含む高性能合金を開発するために必要な合金組成の最適化のための基本指針を得ることを目的とした。

またニッケル基超合金の諸特性に及ぼすCoの影響は、NASAのCOSAM(Conservation of Strategic Aerospace Materials)計画等<sup>10)11)</sup>で多くの研究がなされたにもかかわらず、まだ十分には解明されていない。そこで著者らがこれまでに設計した合金のうち、代表的な高性能合金であるRe添加のNi-10Cr-12Al-1.5Ti-2.1Ta-2.3W-0.8Mo-0.25Re(mol%)合金(TUT92)<sup>2)</sup>に、0, 4.5, 9.0 mol%Coを添加して、相安定性と各合金元素の分配比を調べた。それらを基にRe添加合金の組成の最適化という観点から、Coの効果について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の調整

#### 2.1.1 試料

本実験では、Re添加合金における相安定性と各合金元素の分配比を検討するために、これまでに著者らが設計した合金TUT101(Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo, mol%)のNiをReでそれぞれ0, 0.25, 0.40, 0.50, 1.00 mol%ずつ置換した5種の合金を用いた。これらの組成をTable 1に示す。

また組成の最適化という観点から、Re含有合金におけるCoの添加効果を調べるために、以前に著者らが設計し、高性能であった合金TUT92(Ni-10Cr-12Al-1.5Ti-2.1Ta-2.3W-0.8Mo-0.25Re, mol%)のNiをCoでそれぞれ0, 4.5, 9.0 mol%ずつ置換した3種の合金を溶製した。これらの組成をTable 2に示す。

Table 1と2に組成を示した実験合金8種のメルティングストックを一方向凝固炉を用いて再溶解し、ブリッヂマン法で単結晶試料を溶製した。このときの固液

Table 1. Nominal compositions of alloys used for the present experiment on Re effects.

Alloy	Ni	Cr	Al	Ti	Ta	Composition, mol%			
						W	Mo	Re	
TUT101	Bal.	10	12	1.2	2.6	2.0	0.7	—	
TUT201	Bal.	10	12	1.2	2.6	2.0	0.7	0.25	
TUT314	Bal.	10	12	1.2	2.6	2.0	0.7	0.40	
TUT321	Bal.	10	12	1.2	2.6	2.0	0.7	0.50	
TUT401	Bal.	10	12	1.2	2.6	2.0	0.7	1.00	

Table 2. Nominal compositions of alloys used for the present experiment on Co effects.

Alloy	Ni	Cr	Al	Ti	Ta	Composition, mol%			
						W	Mo	Re	Co
TUT92	Bal.	10	12	1.5	2.1	2.3	0.8	0.25	—
TUT921A	Bal.	10	12	1.5	2.1	2.3	0.8	0.25	4.5
TUT921	Bal.	10	12	1.5	2.1	2.3	0.8	0.25	9.0

界面の温度勾配( $G$ )は $1.5 \times 10^4$ K/m、引抜速度( $R$ )は $2.8 \times 10^{-5}$ m/sとした。試料寸法は、直径 $1.1 \times 10^{-2}$ m、長さ $13 \times 10^{-2}$ mとした。

#### 2.1.2 热処理

単結晶を溶製後、1573Kで14.4ksの溶体化熱処理を施した。その後、原田らの用いた方法<sup>12)</sup>に従って、 $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の平衡化処理を以下の手順で行った。まず、室温でポンチにて局部的に加工歪みを与えた後、1473Kで252ks加熱して、 $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の2相状態で再結晶熱処理を施した。その後、1313Kまで冷却速度 $3.3 \times 10^{-3}$ k/sで徐冷後、その温度で4.3Ms、平衡化熱処理を施し、氷水中に焼き入れることにより急冷した。これらの処理によって局部歪みを与えた箇所では、 $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相が十分に粗大化したので、組成分析が精度よく行えた。

## 2.2 実験方法

#### 2.2.1 相安定性の評価

実験合金の相安定性の評価は、(a)溶体化後の残留共晶 $\gamma'$ 相の量と、(b)2.1.2項で述べた平衡化熱処理後における脆化析出相( $\alpha$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$ 等)の有無を調べることにより行った。ここで、共晶 $\gamma'$ 相の体積率については画像解析装置(ニレコ LUZEX III)による面積分析法を用いて求めた。脆化析出相の同定は、その電解抽出残渣を微小部走査X線分析(EPMAと略す)とX線回折することにより行った。なお、EPMAにはエネルギー分散法(EDXと略す)を用いた。

#### 2.2.2 $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の組成分析

2.1.2項で述べた平衡化熱処理後の試料の $\gamma$ 相および $\gamma'$ 相の組成を、EDX装置を装着したEPMA装置(EPMA/EDXと略す)を用いて分析した。なお、分析

条件は加速電圧が20 kV、ビーム電流が $5 \times 10^{-10}$  Aであった。得られたスペクトルに対してZAF法による補正を行った。なお、ZAF補正には各元素の純物質を標準試料として用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo-0/0.25/0.40/0.50/1.00Re合金

##### 3.1.1 共晶 $\gamma'$ 相

Re含有量の異なる5種の合金(Table 1)について、単結晶試料の溶製のまま(As cast)および溶体化処理後における共晶 $\gamma'$ 相量を測定した。その結果をFig. 1に示す。Re添加とともに、共晶 $\gamma'$ 相量はAs cast材および溶体化処理材ともに直線的に増加した。この結果はReの極く微量添加によっても合金の相安定性が大きく変化することを示しており、これまでの結果<sup>6)</sup>とよく一致している。一般に、共晶 $\gamma'$ 相量を減じることによりクリープ強度は向上することが報告されている<sup>13)</sup>。従って、As castのような非平衡凝固状態で存在する共晶 $\gamma'$ 相は、溶体化処理によって消失させることが望ましい。しかし、溶体化後、0.4 vol%程度残留する微細共晶 $\gamma'$ 相は、クリープ破断寿命にはほとんど影響を与えないことが、これまでの研究から分かっている<sup>3)</sup>。従って、ReをNiのみで置換したこれら8元系合金において、溶体化後に許容量以下の共晶 $\gamma'$ 相量となる合金のRe含有量は0.25 mol%以下であることが分かる。本系合金にReを0.25 mol%より多く添加する際には、Re以外の合金元素の量の最適化を図り、共晶 $\gamma'$ 相を抑制

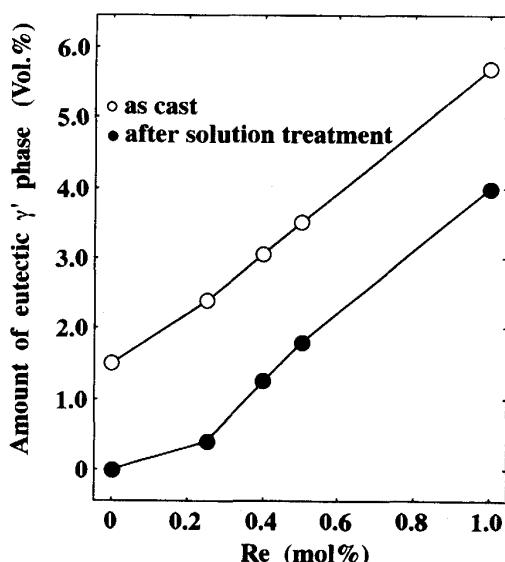


Fig. 1. Change in the amount of the eutectic  $\gamma'$  phase with the Re content of alloys.

しなければならない。

ところでAlやTa等の $\gamma'$ 相形成元素は、それら元素量の増加と共に $\gamma'$ 相量が増加し、結果として共晶 $\gamma'$ 相量が増加することが知られている<sup>14)</sup>。このような例に従えば、Fig. 1の結果より、Reはあたかも $\gamma'$ 相形成元素であるかのように振る舞っているとみなせるかもしれない。しかし前述のように、これまでReは $\gamma$ 相に入ると報告されており<sup>6)</sup>、Reの役割については依然として不明な点が多い。

そこで、さらに凝固組織の各部について組成分析を行った。すなわち0および0.5 mol%Reを添加した合金(TUT101と321)のAs cast材を用いて、デンドライトの中心部、デンドライトの狭間および共晶 $\gamma'$ 相の組成分析をEPMA/EDXによって行った。TUT321の組成分析に用いた試料の代表例をPhoto. 1に示す。その分析結果をFig. 2~Fig. 4に示す。Reの有無にかかわらずNi、Wはデンドライトの中心部に、Al、Cr、Ta、Ti、Moはデンドライトの狭間に平均組成より多く分布していた。一方、Fig. 2、3から分かるようにReはデンドライトの中心部に多くみられた。合金を融液から冷却した場合、まず $\gamma$ 相の晶出が起こる。従って、デンドライトの中心部は、 $\gamma$ 相形成元素に富んでいる。この結果は上述の予想とは異なり、Reは $\gamma'$ 相形成傾向を持たず、むしろ $\gamma$ 相形成元素であると言える。それにもかかわらず、Re添加と共にFig. 1に示したように、共晶 $\gamma'$ 相が単調に増加したことはたいへん興味深い。これらの結果はReが各種合金元素、特に $\gamma'$ 相形成元素の $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相への分配量を変化させ、結果として共晶 $\gamma'$ 相を増加させたと考えることができる。事実、Fig. 2にみられるようにデンドライトの中心部では

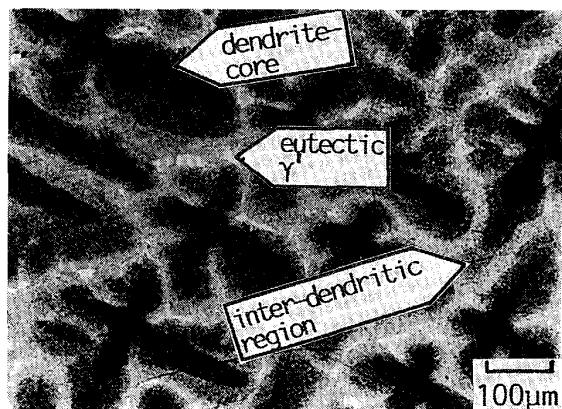


Photo. 1. A microstructure of TUT 321 obtained as cast state, showing the sizes of the dendrite-core, inter-dendritic region and eutectic  $\gamma'$  phase for analyzing their compositions by EPMA.

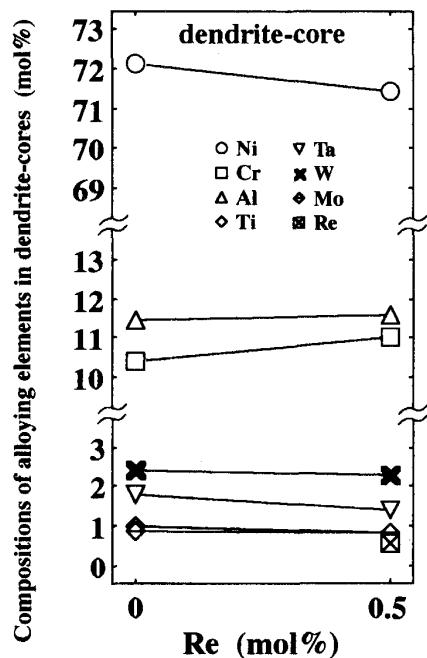


Fig. 2. Compositional change in the dendrite cores with the Re content of alloys.

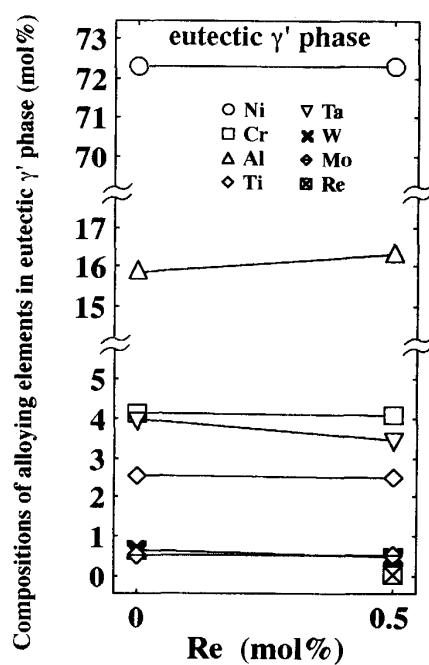


Fig. 4. Compositional change in the eutectic  $\gamma'$  phase with the Re content of alloys.

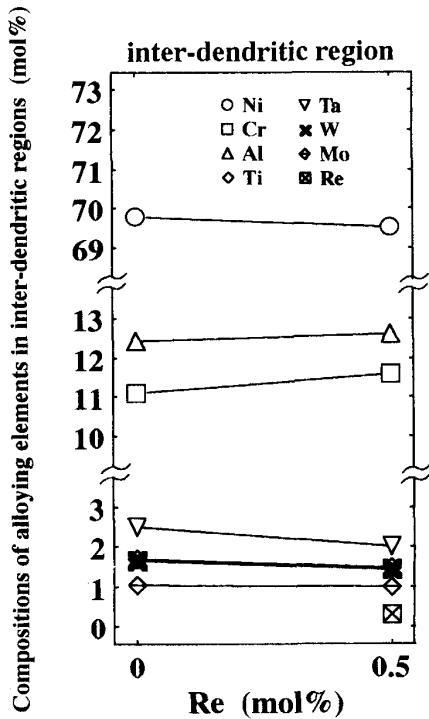


Fig. 3. Compositional change in the inter-dendritic regions with the Re content of alloys.

Re 添加により、Cr が増加し Ni と  $\gamma'$  相形成元素である Ta が減少する傾向を示している。このデンドライトの中心部では Ta 以外の  $\gamma'$  相形成元素の量は変化せず、Ta 量のみの減少が認められた。一方、デンドライ

トの狭間でも Re 添加合金では、Cr が増加し Ni と Ta が減少した (Fig. 3)。さらに Fig. 4 にみられるように共晶  $\gamma'$  相においても Ta の減少と Al の増加が認められ、その他の合金元素の量は Re 添加によってもほとんど変化していない。これらの事実は Re の添加により  $\gamma$  相と  $\gamma'$  相の間の相平衡が変化し、各合金元素の分配に変化を来たことを示している。特に著しい変化をした  $\gamma'$  相形成元素の Ta は共晶  $\gamma'$  相に濃化するのではなくて、共晶  $\gamma'$  相の体積率の増加をもたらす一因として作用したものと考えられる。

### 3・1・2 脆化析出相

0 および 0.25 mol%Re 添加の TUT101, 201 には共晶  $\gamma'$  相以外の脆化相は確認されなかったが、0.40, 0.50 および 1.00 mol%Re 添加の TUT314, 321 および 401 には、平衡化時効処理後に  $\alpha$  (W, Cr, Mo, Re を含む固溶体) 相および  $\sigma$  (Cr, W, Re, Mo リッチ) 相の析出が認められた。TUT314 に析出した  $\alpha$  および  $\sigma$  相をそれぞれ Photo. 2 および Photo. 3 に示す。なお、写真中にはそれらの構成元素の線分析結果も併せて示す。ここで、 $\alpha$  相中の Re 量は合金の平均組成よりも多かったものの微量であったため、W 等の線分析と比較することは不可能なので Re の線分析結果は示さなかった。一方、 $\sigma$  相中の Mo の線分析によるプロファイルは Re のそれとはほぼ同様であったので、Photo. 3 においては Re の線分析で代表させた。

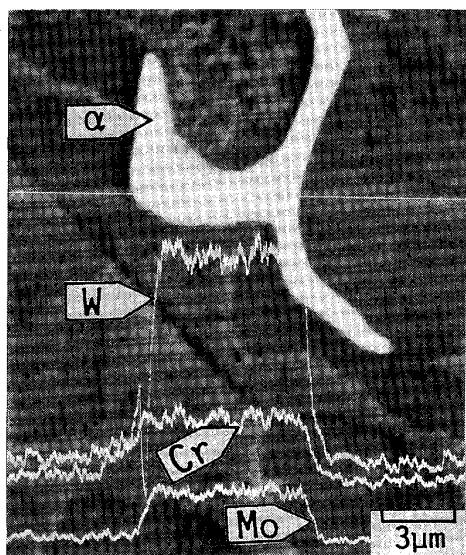


Photo. 2. A SEM image, showing the  $\alpha$  phase precipitated in TUT 314 alloy after the homogenization-heat treatment.

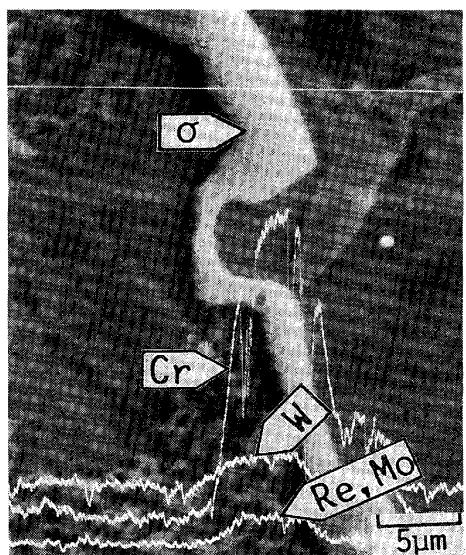


Photo. 3. A SEM image, showing the  $\sigma$  phase precipitated in TUT 314 alloy after the homogenization-heat treatment.

このように、ReをNiのみで置換した本8元系合金では、0.40 mol%未満のRe添加合金においてのみ脆化析出相の生成を抑制できる。従って、共晶 $\gamma'$ 相および脆化析出相の生成を共に抑制して相安定性を良好に保つためには、Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo-Re(mol%)合金中のRe添加量を0.25 mol%以下にしなければならない。

### 3・1・3 $\gamma$ , $\gamma'$ 相の組成と合金元素の分配比

しかしながら、上述したようにReは合金元素の $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相への分配量を変化させるので、各合金元素量

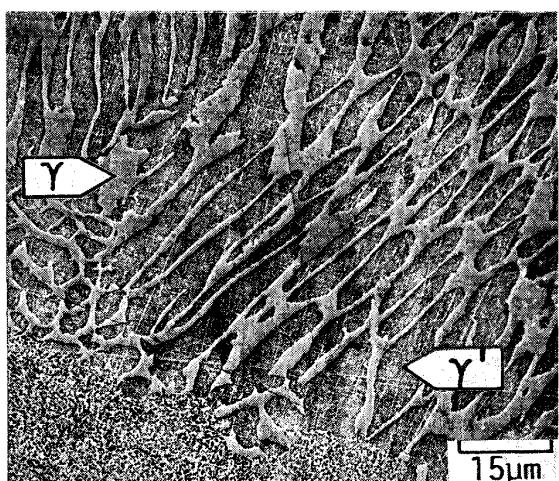


Photo. 4. A SEM image, showing the coarsened  $\gamma$  and  $\gamma'$  phases for EPMA analysis (TUT 201).

の最適化を図ることによって、相安定性を崩すことなくRe添加量を増加し合金特性を向上させ得る可能性がある。そこで、まずRe添加合金における各合金元素の分配比を把握するため、Table 1に組成を示した合金(TUT101, 201, 314, 321)の $\gamma$ 相および $\gamma'$ 相の組成をEPMA/EDXにより分析した。2・1・2項で説明した方法で粗大化させた $\gamma$ 相および $\gamma'$ 相の代表例をPhoto. 4に示す。このように $\gamma$ 相および $\gamma'$ 相はEPMAの分解能で十分正確な分析ができる程度に粗大化していることが分かる。 $\gamma$ 相および $\gamma'$ 相の分析結果を、それぞれFig. 5およびFig. 6に示す。合金元素のうちCr, W, Mo, Reは $\gamma$ 相に、Ni, Al, Ta, Tiは $\gamma'$ 相に多く分配した。この結果は上述したように、Reが $\gamma$ 相形成傾向を持つという事実と一致している。 $\gamma$ 相では、Re添加にともないCr, W量が減少し、Ni, Al, Re量が増加した。この結果はReを0.40 mol%以上を含む合金で、 $\alpha$ (W, Re, Mo, Crの固溶体)相および $\sigma$ (Cr, W, Re, Moリッチ)相の析出が認められたという事実と対応している。従って、0.40 mol%のごく微量のRe添加により、 $\alpha$ 相および $\sigma$ 相が析出したことから、単純な合金元素添加量の増加よりも、むしろRe添加に起因する固溶限の変化が大きいと考えられる。

これらの結果を基に各合金元素の分配比、 $\gamma_i/\gamma'_i$ ( $\gamma_i, \gamma'_i$ :  $\gamma, \gamma'$ 相中の*i*元素のモル濃度)を計算した。その結果をFig. 7に示す。ここで、Reは $\gamma'$ 相にはほとんど分配せず、 $\gamma$ 相のみに分配したので、便宜上、Reの分配比に矢印をつけて示した。Re量の増加にともない、W, Mo, Crの分配比が低下した。ここで、0.25 mol%Re系のTUT201(Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-

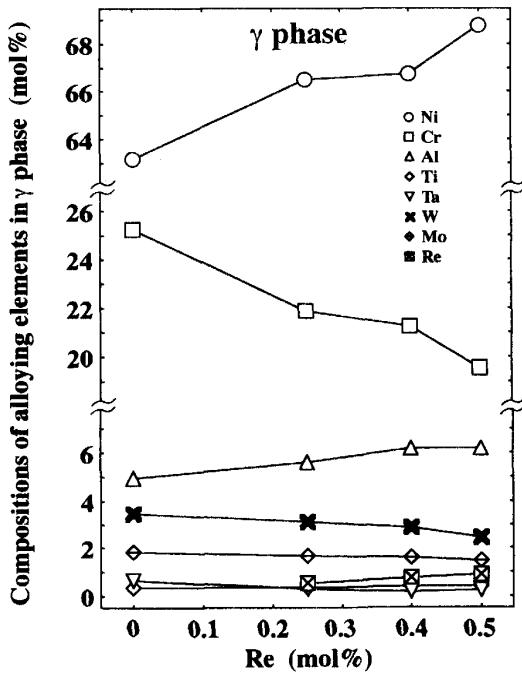


Fig. 5. Chemical compositions of the  $\gamma$  phase in the alloys containing various levels of Re content.

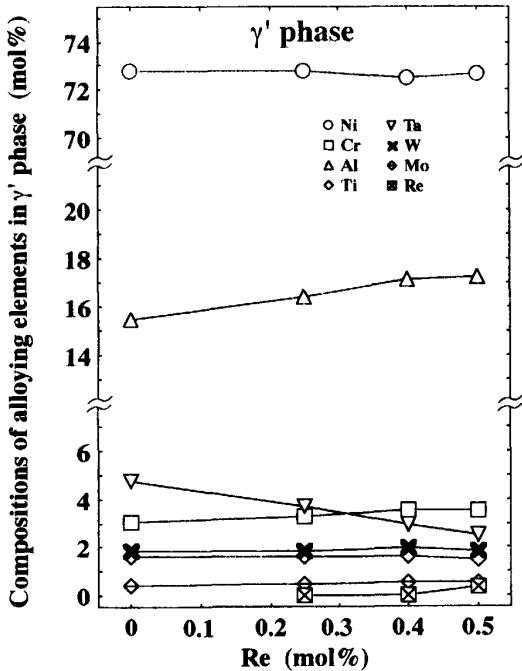


Fig. 6. Chemical compositions of the  $\gamma'$  phase in the alloys containing various levels of Re content.

2.0W-0.7Mo-0.25Re, mol%）は、1章で述べたように、構造用材料として具備すべき特性を有した高性能な合金である。一方、0.40 mol% 以上 Re を添加した合金には  $\alpha$  相や  $\sigma$  相などの脆化相が析出した。従って、0.40 mol% 以上 Re を添加する合金には TUT201 の組

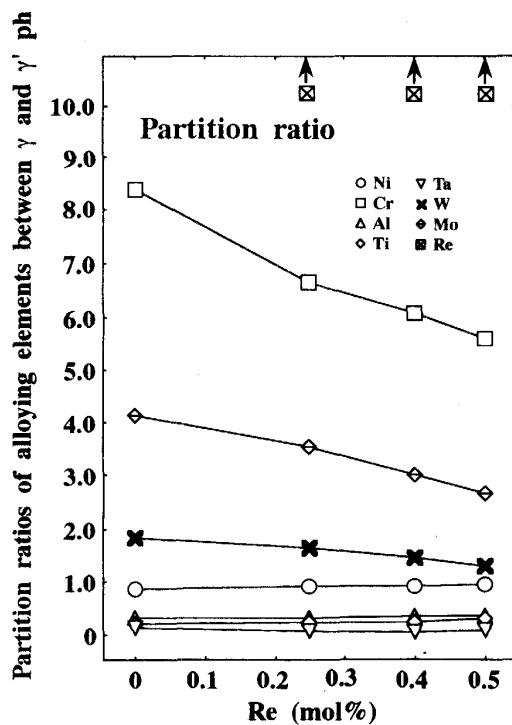


Fig. 7. Change in the partition ratios of elements between the  $\gamma$  and  $\gamma'$  phases with the Re content of alloys.

成に比べて Cr, W, Mo 量を減少させる必要がある。さらに Re 添加にともない  $\gamma$  相あるいは  $\gamma'$  相中で Al 固溶量の増加、Ta 固溶量の減少が認められた (Fig. 5, 6)。従って、0.40 mol% 以上 Re を添加するには Cr, W, Mo 量の減少に加えて、Al 量の増加、Ta 量の減少を考えなければならない。以上に示したように Re 添加により他の合金元素の分配比が大きく変化することから、以下に示す  $d$  電子パラメーターによる相安定性の評価を行うことにより合金組成全体の調整が必要である。 $\alpha$  相や  $\sigma$  相は  $\gamma$  相から析出するため  $\gamma$  相の相安定性が重要である。従って、合金組成については、著者がこれまでに用いてきた  $d$  電子パラメーターの一つである  $Md\gamma$  ( $\gamma$  相の組成平均の  $d$  軌道エネルギーレベル) を用いて決定できる<sup>1,2)</sup>。これまでの実験結果より、 $Md\gamma \leq 0.93$  の条件を満たすことにより脆化相の析出は抑制できることが分かっている<sup>1,2)</sup>。さらに、其晶  $\gamma'$  相を抑制するには  $Mdt$  (合金の組成平均の  $d$  軌道エネルギーレベル)  $\leq 0.985$  の条件を満たすことが必要である<sup>1,3)</sup>。従って、 $Md\gamma$  と  $Mdt$  の二つの相安定性の条件を満足するように合金組成の調整が行われなければならない。

### 3.2 Ni-10Cr-12Al-1.5Ti-2.1Ta-2.3W-0.8Mo-0.25Re-0/4.5/9.0Co合金

#### 3.2.1 $\gamma$ , $\gamma'$ 相の組成と合金元素の分配比

Table 2に組成を示すように、TUT92およびそれを

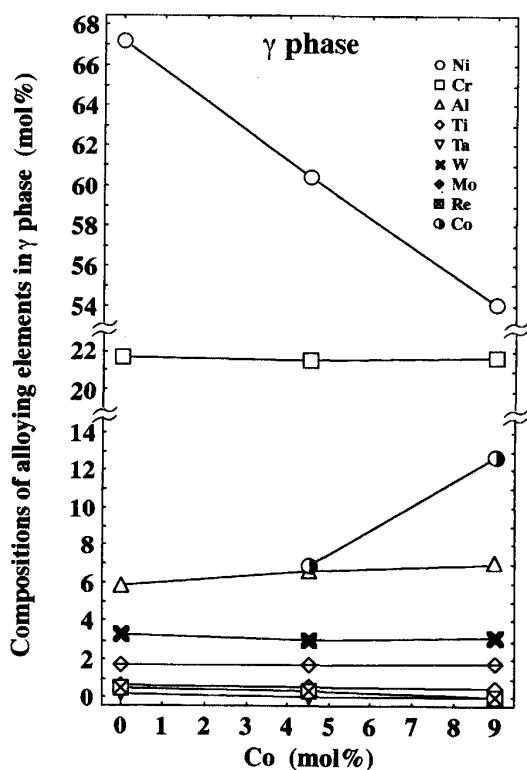


Fig. 8. Chemical compositions of the  $\gamma$  phase in the alloys with 0, 4.5 and 9.0 mol% Co contents.

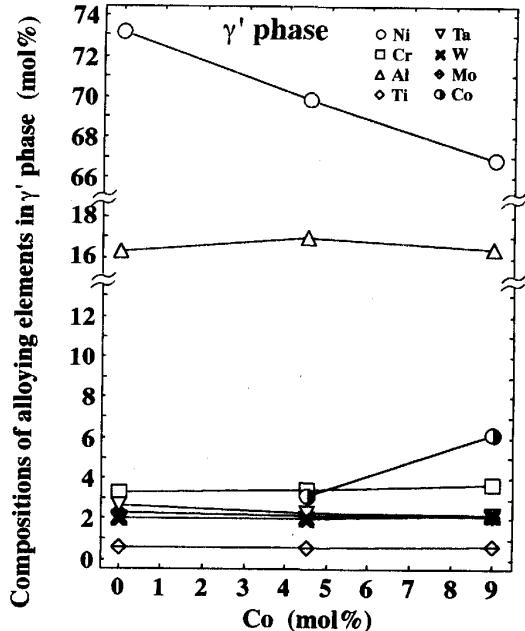


Fig. 9. Chemical compositions of the  $\gamma'$  phase in the alloys with 0, 4.5 and 9.0 mol% Co contents.

基に Ni と Co をそれぞれ 4.5 および 9.0 mol% ずつ置換した合金 (TUT921A, 921) についても、 $\gamma$  相および  $\gamma'$  相を粗大化させ、おのおのの相の組成分析を行った。その結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。合金組成の Co 量が増加すると共に、 $\gamma$  相および  $\gamma'$  相のいずれの相においても Co の固溶量が増加し、それにともなってどちらの相においても Ni の固溶量が減少した。一方、Ni, Co 以外の各合金元素の  $\gamma$  相および  $\gamma'$  相に対する固溶量はほとんど変化しなかった。このことは、 $\gamma$  相および  $\gamma'$  相において、Co はほとんどすべて Ni と置換することを示している。落合らは  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\gamma'$  相) において Co は Ni サイトに入ることを示しており<sup>14)</sup>、本研究の結果もこの結果と一致している。Fig. 10 は、これらを基に計算した各合金元素の分配比の結果である。Fig. 7 と同様に Re はそのほとんどが  $\gamma$  相に分配したので便宜上、Re の分配比に矢印をつけて示した。

Co を添加しても各合金元素の分配比はほとんど変化しなかった。従って、Ni-10Cr-12Al-1.5Ti-2.1Ta-2.3W-0.8Mo-0.25Re (mol%) 系合金において、0~9.0 mol% の範囲で Ni は Co でほぼ完全に置換できた。

#### 3.2.2 相安定性

4.5 および 9.0 mol%Co 添加合金 (TUT921A, 921) の

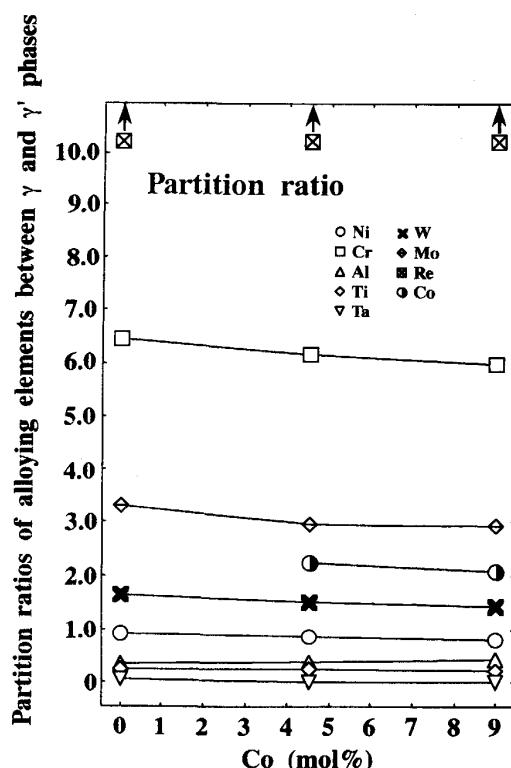


Fig. 10. Change in the partition ratios of elements between the  $\gamma$  and the  $\gamma'$  phases with the Co content of alloys.

溶体化後における残留共晶  $\gamma'$  相量は TUT92 のそれと同程度であった。一方、平衡化熱処理後においてもこれら合金には脆化析出相は存在せず、相安定性は良好であった。これらの結果も Ni と Co がほぼ完全に置換するという結果 (Fig. 8, 9) と一致する。これまで合金の相安定性は電子パラメーターの一つである合金元素の  $d$  軌道エネルギーレベル ( $Md$ ) と良い相関があることを示してきた<sup>1)-3)15)</sup>。Co と Ni を置換してもほとんど相安定性が変化しなかったことは相安定性を示す電子パラメーター ( $Md$ ) が Ni と Co でほぼ等しい<sup>15)</sup>ためと考えられる。一方、結合強さを示すもう一つの電子パラメーター ( $B_0$ ) は Ni より Co の方がわずかに大きい<sup>15)</sup>。従って、Ni-Cr-Al-Ti-Ta-W-Mo-Re 系合金に Co を添加して合金組成の最適化を図る際、Co は相安定性の維持および合金特性の改善 {高温強度の改善 (Ni より Co の方が結合強さが大きい<sup>15)</sup>), 耐食性の向上 (Co は耐食性向上元素<sup>5)</sup>} の観点から、有望な元素であると考えられる。

#### 4. 総 括

Re を含む高性能単結晶超合金の組成の最適化指針を得るために、Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo (mol%) の 7 元系合金に 0~1.00 mol% Re を添加した一連の合金について、その相安定性を調べると共に、各合金元素の  $\gamma$  相および  $\gamma'$  相への分配比の検討を行った。また、すでに著者らが設計した Re 添加の高性能合金 (Ni-10Cr-12Al-1.5Ti-2.1Ta-2.3W-0.8Mo-0.25Re, mol%) に 0, 4.5, 9.0 mol% Co を添加した合金についても、その相安定性を調べると共に各合金元素の分配比を調べ、Re 添加合金の組成の最適化という観点から Co の効果を検討した。

① Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo (mol%) 合金の Ni と Re をそれぞれ 0, 0.25, 0.40, 0.50, 1.00 mol% ずつ置換した合金における相安定性は、(a) 0.25 mol% Re が共晶  $\gamma'$  相の抑制限界、(b) 0.40 mol% Re が  $\alpha$  および  $\sigma$  相の抑制限界、として整理できる。

② Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo-0/0.25/0.40/0.50Re (mol%) 合金において、Re はほとんど  $\gamma'$  相中に固溶した。さらに、本合金系に 0.25 mol% より多く Re を添加した際、合金組成の最適化を図るために、Ni-10Cr-12Al-1.2Ti-2.6Ta-2.0W-0.7Mo-0.25Re (mol%) 合金に比べ、Cr, W, Mo, Ta 量の減少、Al 量の増加を考えなければならない。

③ Ni-10Cr-12Al-1.5Ti-2.1Ta-2.3W-0.8Mo-0.25Re-0/

4.5/9.0Co (mol%) 合金において、Co は相安定性を良好に保ちながら Ni とほぼ完全に置換して、 $\gamma$  および  $\gamma'$  相に固溶した。なお、Co を添加しても各合金元素の分配比は変化しなかった。従って、Ni-Cr-Al-Ti-Ta-W-Mo-Re 系合金に Co を添加して合金組成の最適化を図ることは、高性能合金を得るうえで有効である。

実験に協力された白井宏始技官、横山陸太（当時豊橋技術科学大学大学院生、現：住友金属鉱山（株））、川村泰司（当時豊橋技術科学大学大学院生、現：日本電装（株））の各氏に感謝します。本研究は文部省の科学研究費補助金の一部として行われた。

#### 文 献

- 1) N. YUKAWA, M. MORINAGA, H. EZAKI and Y. MURATA: Proc. Conf. on High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986, ed. by W. BETZ *et al.* (1986), p. 935
- 2) N. YUKAWA, M. MORINAGA, Y. MURATA, H. EZAKI and S. INOUE: Proc. the 6th Int. Symp. on Superalloys, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 225
- 3) K. MATSUGI, R. YOKOYAMA, Y. MURATA, M. MORINAGA and N. YUKAWA: Proc. Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering 1990, ed. by E. BACHELET *et al.* (1990), p. 1251
- 4) 松木一弘、川上正博、村田純教、森永正彦、湯川夏夫: 鉄と鋼, 77 (1991), p. 1503
- 5) K. MATSUGI, Y. MURATA, M. MORINAGA and N. YUKAWA: Proc. Int. Conf. & Exhibition on Computer Applications to Materials Science and Engineering (CAMSE '90), ed. by M. DOYAMA *et al.* (1991), p. 831
- 6) D. BLAVETTE, P. CARON and T. KAHN: Proc. the 6th Int. Symp. on Superalloys, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 305
- 7) R. DAROLIA, D. F. LAHRMAN and R. D. FIELD: Proc. the 6th Int. Symp. on Superalloys, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 255
- 8) A. D. CETEL and D. N. DUHL: Proc. the 6th Int. Symp. on Superalloys, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 235
- 9) D. J. FRASIER, J. R. WHETSTONE, K. HARRIS, G. L. ERICKSON and R. E. SCHWEHR: Proc. Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering 1990, ed. by E. BACHELET *et al.* (1990), p. 1281
- 10) M. V. NATHAL: NASA Technical Memorandum 83479 (1984) [NASA]
- 11) NASA Technical Memorandum 83006, ed. by J. R. STEPHENS (1982) [NASA]
- 12) 原田広史、山県敏博、中沢静夫、大野勝美、山崎道夫: 学振第 123 委研究報告, 30 (1989), p. 251
- 13) J. J. JACKSON, M. J. DONACHIE, R. J. HENRICKS and M. GELL: Metall. Trans. A, 8 (1977), p. 1615
- 14) S. OCHIAI, Y. OYA and T. SUZUKI: Acta Metall., 32 (1984), p. 289
- 15) M. MORINAGA, N. YUKAWA, H. EZAKI and H. ADACHI: Phil. Mag. A, 51 (1985), p. 223