Ni基超耐熱合金単結晶の鑄造欠陥に及ぼす 不純物元素および鑄造条件の影響

磯部 晋*, 今村元昭*, 野田俊治*

The Effects of Impurities and Casting Procedures on the Defects in Single Crystals of a Ni-Base Superalloy

Susumu Isobe, Motoaki Imamura and Toshiharu Noda

Synopsis

The purities of melting stocks and solidification conditions control the soundness of single crystal castings of a γ' -strengthened Ni-base superalloy. In this study, the effects of impurities (O, N, C and S) and solidification conditions on the defects such as nonmetallic inclusions, freckle and microporosity in NASAIR 100 single crystal cast through the liquid metal cooling (LMC) method were investigated. The following results were obtained.

(1) The impurities suppressed under the values as shown below will not impair the castability of the alloy into single crystals, because they hardly enlarge the melting range for the purest one.

$O \leq 12\text{ppm}$, $N \leq 33\text{ppm}$, $C \leq 150\text{ppm}$, $S \leq 60\text{ppm}$

(2) The above LMC single crystals do not contain any freckle.

(3) The melting stocks contaminated by the impurities as shown below transfer nonmetallic inclusions to the above LMC single crystals, such as Al_2O_3 , (Ti, Ta) N, (Ti, Ta) C or (Ti, Ta)_xS.

$O \geq 12\text{ppm}$, $N \geq 10\text{ppm}$, $C \geq 50\text{ppm}$, $S \geq 20\text{ppm}$

(4) The LMC single crystals embody a very few and small microporosity, totally around 0.1% in areal fraction and each less than $80\mu\text{m}$ in dia. The impurities in melting stocks listed at (1) will not affect the porosity in castings, while the γ/γ' eutectics originated from the constitutional supercooling under the large product of G and R subdue the evolution of it.

1. 結 言

現在のジェットエンジンやガスタービンの動

翼・静翼には、 γ' 析出硬化型 Ni 基超耐熱合金の精密鑄造品が使用されている。近年これらの機関の高出力および高効率化をはかって、燃焼ガスのタービン入口温度は上昇しており、動翼・静翼の高温強度向上が必要となっている。これに対処するため、これらの精密鑄造品は従来の等軸晶から

昭和58年9月23日 受付

*大同特殊鋼(株)中央研究所

一方向凝固柱状晶に移行し、さらには一方向凝固単結晶異が実用化されるに至っている。単結晶鑄造品には粒界がないため、これを起点とするクリープ破断、疲労破壊および高温酸化・腐食による侵食の問題がなくなり、高性能・高信頼性を発揮するとされている。

上のような精密鑄造法の発展に伴って、単結晶用としての新しいNi基合金が開発されている。これらには、等軸晶・柱状晶品に添加していたC, B, Zr および Hf などのような粒界強化元素が不必要となり、合金組成は5～7元素に単純化している。単結晶合金では上の粒界強化元素に加えて、その他微量不純物を極めて低い量に規制し、その熔融開始温度を高めてある。これによって、高温での溶体化処理が可能となり、凝固過程で晶出する γ' の完全固溶が達成できるようになった。したがって、その後の時効における γ' の析出硬化量が増加するため、単結晶合金の高温強度はこれまでのものより大きくなる^{1),2)}。

単結晶精密鑄造品を得るには、溶湯を満たしたセラミック・モールドの下端から一方向凝固させる。通常はデンドライト凝固になるが、凝固界面が平滑になるほど多結晶化が起り難くなる。平滑面凝固を保つには、次の条件式を満たす必要がある³⁾。

$$G/R > \Delta T/D \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、G：凝固界面の温度勾配、℃/cm

R：凝固速度、cm/sec

ΔT ：合金の凝固温度範囲、℃

D：液相における溶質の拡散係数、
一般に約 5×10^{-5} cm²/sec

左辺は鑄造条件、右辺は合金特性から決定される値となるが、左辺が大きく、右辺が小さくなるほど単結晶の鑄造が容易になる。

上式からすれば凝固温度範囲（液相線—固相線の差）が大きくなると、鑄造品は多結晶化しやすくなる。また、同時に気孔（以下 microporosity を総称して、気孔とする。）もできやすくなるとされている。この凝固温度範囲は合金の主要元素組成によって大きく変動するが、熔融開始温度（固相線）を下げる微量不純物によっても拡大すると考えられる。さらに微量不純物は次のような鑄造欠陥の原因となって、単結晶鑄物の性能低下をもたらすとされている。すなわち、[O]、[N] および [C] は気孔^{4),5),6)}、[O]、[N]、[C] および [S]

は非金属介在物を生成する^{4),5)}。後者は核となって局所的な多結晶化域（フレックル）を出現させるともいわれている。このため、単結晶合金ではこれらの不純物元素を厳しく規制しているが^{1),11)}、その許容限界は明らかにされていない。したがって、本研究ではまず単結晶合金の鑄造欠陥に及ぼす不純物元素の影響を検討した。

先の(1)式左辺は鑄造時の凝固界面の状態を示すものである。G/Rの比が単結晶となる条件を満足していても、これらの値が不適当であればフレックルや気孔などの鑄造欠陥が発生する。したがって、本研究では鑄造条件と単結晶鑄物中の欠陥との関係についても検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 メルティング・ストックの溶製

供試材には小型ジェットエンジンの無冷却動翼として実用化されつつある NASAIR 100¹⁾を選定した。Table 1 に不純物元素量を変化させた8種類のメルティング・ストックの化学組成を示す。高純度材料の溶製では、配合原料を厳選し、容量30kgのCaOろつばをセットした真空誘導炉を用いて十分な精練を行い⁷⁾、直径82mmのメルティング・ストックに鑄造した。不純物元素量を高めたものについては、上の溶製法の一部を変更している。

すなわち、高[O]材の溶製では、活性元素のAl, Ti および Ta 添加後の真空処理を省略することによって脱酸反応を中断させた。また、[N]、[C] および [S] を高めたメルティング・ストックの溶製では、出湯直前にそれぞれFe-56.4%Cr-6.6%N、カーボン粉およびFe-50%Sを添加した。

2.2 凝固温度の測定

合金の液相線および固相線温度の測定には、理化学電機製高温用示差熱分析装置TG-DTAを用いた。試料は直径約3.5mm、高さ3mm、約300mgで、標準試料はこれと同じ重さのPtである。これらをそれぞれ内径4mm、外径・高さとも5mmの再結晶アルミナ製るつばに入れ、55cc/minの99.9999%高純度Ar流動ガス中で、5℃/minの速度で加熱冷却した。なお、Auの融点で本装置の温度検定を行っている。

2.3 スズ浴冷却による単結晶鑄造

本研究では、かつて一方向凝固の実験に使用さ

Table 1. Chemical compositions of NASAIR 100 melting stocks.

		wt %						ppm			
		Cr	W	Ta	Mo	Al	Ti	O	N	C	S
High Purity		8.80	10.67	3.19	1.00	5.66	1.15	< 5	8	20	< 5
[O]	High	8.59	10.59	3.10	0.99	5.69	1.18	12	8	30	< 5
	Medium	8.77	10.52	3.13	0.99	5.69	1.19	5	20	40	< 5
[N]	High	8.78	10.56	3.05	1.00	5.55	1.18	5	33	50	< 5
	Medium	8.70	10.46	3.11	1.00	5.55	1.20	5	10	70	< 5
[C]	High	9.02	10.56	3.06	0.99	5.57	1.17	6	10	150	< 5
	Medium	8.87	10.45	3.10	0.99	5.52	1.20	5	9	40	22
[S]	High	8.90	10.57	3.21	1.02	5.27	1.19	7	5	80	60

れたことのあるスズ浴冷却法¹⁴⁾によって、NASAIR 100の単結晶を鑄造している。この方法は温度勾配(G)が他の輻射冷却法に比較して大きく、しかも凝固速度(R)の影響を受けることが少ないのでGおよびRを広範囲に設定できる。

Fig. 1 に単結晶鑄造装置の概略図、Photo. 1 に本装置を用いて作製した外径20mm、長さ100mmの中空単結晶を示す。鑄造の手順は以下の通りである。

本装置を 3×10^{-3} Torr未満の真空中に保ち、複巻無誘導黒鉛発熱体を用いた12kVAのタンマン炉でメルティング・ストックを再溶解する。また、その下に250°Cの熔融スズ浴をおいて、これにるつぽを浸漬し強制冷却する。るつぽには外径25mm、内径20mmの再結晶アルミナ製タンマン管を使用し、その底部に高さ30mmのNASAIR 100中空種結晶(ブリッジマン法によったもの)を置き、その上に同じく中空で高さ25mmのメルティング・ストック丸棒4個を装入する。これらの中心穴には外径8mm、内径6mmの再結晶アルミナ保護管を通し、この中に25mm間隔で5点、直径0.3mmPR6-30熱電対を入れる。この熱電対で温度を読みながらタンマン炉を昇温する。メルティング・ストックが熔融して所定の温度に達し、底部種結晶の上端が熔融したことを確認した時点でのるつぽの下降を開始し、これをスズ浴に浸漬していく。このときの5点の熱電対の測温結果から凝固界面位置やその部分の温度勾配(G)および凝

Fig. 1. Schematic drawing of the apparatus for single crystal casting by liquid tin cooling.

固速度 (R) を計算する。

単結晶の鑄造欠陥に及ぼす不純物元素の影響をみる実験では、溶湯温度を 1470°C (約 115°C の過熱)、るつば浸漬速度を 10cm/hr の一定条件として鑄造した。

Photo. 1. A NASAIR 100 single crystal cast by liquid tin cooling.

(a) Single crystal with the seed crystal at the bottom.

(b) Seed single crystal prepared through Bridgman's method.

また、鑄造欠陥に及ぼす凝固条件の影響をみる実験では、高純度のメルティング・ストックを用いて単結晶を鑄造した。Table 2 にそのときの鑄造条件と、底部から 8cm の位置で測定した凝固界面 (固相線) の温度勾配 (G) と凝固速度 (R) を示す。スズ浴冷却では R を大きくしても G が低くないので、過熱温度で G を調整している。

3. 実験結果および考察

3.1 不純物元素と凝固温度

Fig. 2 は Table 1 の 8 種類の合金の示差熱分析の結果である。これらの示差熱分析曲線には、非金属介在物の晶出反応に対応するピークは認められず、8 種類の合金の液相線温度は 1352~1367°C、固相線温度は 1314~1321°C の狭い範囲に入っている。すなわち、メルティング・ストック中の [O] が 12ppm, [N] が 33ppm, [C] が 150ppm, [S]

Fig. 2. Solidification temperature of specimens.

Table 2. Casting and solidification conditions for single crystals.

	1	2	3	4	5
Melt Temp. (°C)	1450	1450	1450	1420	1420
Superheat (°C)	95	95	95	65	65
Immersion rate (cm/sec)	10	20	30	10	30
G* (°C/cm)	58	61	62	42	47
R* (cm/sec)	3.1×10^{-3}	6.9×10^{-3}	9.7×10^{-3}	3.6×10^{-3}	9.7×10^{-3}
G/R (°C·sec/cm ²)	1.9×10^4	8.8×10^3	6.4×10^3	1.2×10^4	4.8×10^3
G·R (°C/sec)	1.8×10^{-1}	4.2×10^{-1}	6.0×10^{-1}	1.5×10^{-1}	4.6×10^{-1}

* Measured at the solidus plane 8 cm apart from the bottom.

が60ppmまでそれぞれ増加しても、単結晶の casting 性を決定する凝固温度範囲(ΔT)には大きな変化が生じなかった。

3.2 不純物元素と casting 欠陥

Table 1 の8種類のメルティング・ストックを用いて casting した単結晶試片で観察された casting 欠陥は次のとおりである。

(1) フレックル：今回の casting 条件では、試片表面での多結晶斑点(フレックル)の発生は認められなかった。

(2) 非金属介在物：Photo. 2 に高[N]、[S]および[C]材のメルティング・ストックと、これらを用いて casting した単結晶で観察された非金属介在物を示す。なお、写真の丸く白い部分は $\gamma + \gamma'$ 共晶で、地全面に見られる細かな角状析出物は γ' である。

メルティング・ストックの[N]含有量が10ppm以上になると最大 $15\mu\text{m}$ 角の立方体状窒化物 $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{N}$ が発生した。また、[C]が50ppm以上のものでは、塊状あるいは棒状の炭化物 $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$ が認められた。[S]が20ppmを超えると最大長さ $30\mu\text{m}$ の針状硫化物 $(\text{Ti}, \text{Ta})_x\text{S}$ が発生した。いずれも不純物が多くなるほどその数は増加した。

これらのメルティング・ストックを用いて casting した単結晶では、非金属介在物がデンドライト・アーム間の $\gamma + \gamma'$ 共晶近傍で、結晶成長方向にそって晶出している。いずれもメルティング・ストック中に比較して粗大化しており、特に硫化物は長さ $80\mu\text{m}$ に達するものがあった。

酸化物 Al_2O_3 は上の非金属介在物とは異った挙動を示す。メルティング・ストック中の[O]を

Photo. 2. Nonmetallic inclusions in melting stocks and single crystals.

Photo. 3. Oxide inclusion in single crystals.

12ppm まで上げたものでは、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の球状 Al_2O_3 が認められるようになる。Photo. 3 は、このメルティング・ストックを用いて単結晶铸造した単結晶中の Al_2O_3 であるが、酸化物は粗大化せず、またその形態も変化しない。

(3) 気孔：今回スズ浴冷却により铸造した単結晶には微細な気孔が観察された。Fig. 3 に各種メルティング・ストックを用いて铸造した単結晶試片の上、中、下部断面で測定した平均気孔径分布を示した。いずれの単結晶のどの位置においても気孔径は $30\mu\text{m}$ 以下で、従来の精密铸造铸物での最大約 $200\mu\text{m}$ に比較して著しく小さい。Fig. 4 に同じく気孔径の面積率を示したが、いずれの単結晶においても $0.05\sim 0.1\%$ で、合金間の有意差は認められない。

特に、不純物の中でも N は N_2 ブローによって気孔を生成するため有害であるとされていたが^{4),5)}、33ppm の高 [N] 材の気孔面積率は他の合金の面積率と同等である。これは、合金中の [N] が活性元素の Ti, Ta で固定されているためと考えられる。従って、本実験で铸造した単結晶中の気孔は、ガスによるものではなく、凝固収縮によるものであることがわかる。また、融点直下で炭化物が生成すると、デンドライト・アーム間に捕獲され、これが溶湯の補給を妨げて気孔生成を助長する(“Cork” effect)といわれていたが⁶⁾、150ppm

Fig. 3. Distribution of microporosity diameter in single crystals.

Fig. 4. Areal fraction of microporosity in single crystals.

の高 [C] 材でもその影響は認められなかった。

3.3 铸造条件と铸造欠陥

高純度メルティング・ストックを用い、スズ浴冷却法により铸造した単結晶の底部から 8cm の位置における凝固条件は先の Table 2 に示した。

Fig. 5 は一般の Ni 基超合金における凝固界面の形態と G/R の比との関係を示したものに⁸⁾、上の条件をプロットしたものである。この図の平滑面凝固範囲を規制する直線を先の(1)式に代入すると、凝固温度範囲 (ΔT) を約 50°C に設定していることがわかる。本実験で用いた NASAIR 100 の ΔT は 36°C であるから、この合金に対する 3 本の直線は全体として上方に移動すると考えられる。

上の条件で铸造した単結晶の欠陥は次のとおり

Fig. 5. Schematic diagram showing the occurrence of various solidification morphologies during directional solidification of superalloys as a function of temperature gradient and solidification rate.

である。

(1) フレックル: Fig. 5 によれば No. 5 および No. 3 は等軸晶を生ずる領域に入っているが、铸造した試片にはフレックルに相当する多結晶部が認められず、No. 1 から No. 5 まですべてデンドライト界面凝固の単結晶であることが確認された。

(2) 気孔 (microporosity): Photo. 4 に単結晶試片で認められた気孔を示す。その分布は凝固条件で大きく変化し、 $G \cdot R$ の積がもっとも小さい (e) では最大径 $80 \mu\text{m}$ に達する気孔が観察された。

この $G \cdot R$ は凝固界面の冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) を示す値である。Fig. 6 はこの冷却速度と気孔の面積率との相関をみたものである。この図によれば面積率 (f_p) と冷却速度 ($G \cdot R$) との間には、 $f_p \propto (G \cdot R)^{-0.7}$ なる関係式が成り立ち、冷却速度が大きくなるほど気孔は小さくなっていることがわかる。

3.4 気孔生成に及ぼす凝固条件の影響

メルティング・ストックが高純度になっても、単結晶の铸造欠陥として気孔が残るので、その生成機構を考察した。本実験のようなデンドライト

Fig. 6. Interrelations among $G \cdot R$, areal fraction of microporosity and primary dendrite arm spacing in single crystals.

界面凝固の場合は、デンドライト・アーム間への溶湯補給が不十分になると、気孔 (microporosity) が生成する。すなわち

$$P_L = P_a + P_b - \Delta P \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 P_L : デンドライト・アーム間の溶湯内の圧力

P_a : 溶湯にかかる雰囲気圧力

P_b : 溶湯静圧

ΔP : 凝固収縮に伴う圧力降下

で示した P_L が負で、その絶対値が大きくなるほど気孔率は高くなる。右辺の P_a および P_b は铸造装置および鑄型形状によって決まる値であり、 ΔP が合金の性状および凝固条件によって左右される。この凝固収縮に伴う圧力降下 (ΔP) を計算する式は数多く提案されているが^{9)~12)}、本実験結果を統一的に説明できるものはない。ここでは、Campbell の式¹⁰⁾を用いて ΔP の評価を進める。

$$\Delta P = \frac{AN\Delta T^2}{G^2} \left[\frac{1-f^{1/2}}{f} \right] \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 ΔT : 合金の凝固温度範囲, $^{\circ}\text{C}$

f : 共晶の体積率

A : 定数

N : 溶湯が降下する流路の単位面積当りの数

(1) デンドライト・アーム間隔の影響

上の(3)式によれば、単位面積あたりの溶湯流路の数 N が増えれば、圧力降下 ΔP が大きくなり、気孔率が大きくなる。これは次のような考えに基づくものである。すなわち流路の平均半径を r とすれば、流路全体の断面積 S は、

$$S = \pi r^2 N$$

で表わされる。この S は凝固収縮総量に比例するものであるから常に一定値をとる。したがって

$$r \propto N^{-1/2}$$

となり、 N が大きくなるほど流路は細くなって溶湯の補給が困難となる。

先の Fig. 6 には一次デンドライト・アーム間隔 (S_1) も示してあるが、これによれば冷却速度 ($G \cdot R$) との間に $S_1 \propto (G \cdot R)^{-0.3}$ なる関係が認められる。一次デンドライトが互に接しているとして、その横断面を正多角形に近似すれば、単位面積あたりの頂点の数 (C) は、 $C \propto (S_1)^{-2}$ となる。したがって、 $C \propto (G \cdot R)^{0.6}$ の関係式が得られる。この C は上の N に相当するものであるから、 N は $N \propto (G \cdot R)^{0.6}$ で表わされる。

Fig. 6 によれば、 G の大きさが変動しても気孔の面積率 (f_p) は $(G \cdot R)^{-0.7}$ に比例するから、この N で表わせれば、 $f_p \propto N^{-1.16}$ となる。すなわち、 N が大きくなるほど気孔率が低くなり、(3)式の予測とは逆の現象を示した。したがって、デンドライト・アーム間隔のみでは、気孔の生成を説明できないことになる。

(2) 共晶 ($\gamma + \gamma'$) 量の影響

先の(3)式では共晶の体積率を大きく評価しており、共晶が1%から2%に上るだけで ΔP は1/4.4に減少する。ここでは低融点の共晶組成を有する溶湯が多くなるほど、デンドライト・アーム間への融体補給量が増加することを考慮している。

本実験における NASAIR 100 の単結晶でも、先の Photo. 2 に示したような少量の ($\gamma + \gamma'$) 共晶が認められた。Fig. 7 はその面積率と気孔率との関係を見たものである。これによれば G の大きさに問わず、共晶量が多くなるほど気孔率は直線的に低下しており、(3)式の予測の傾向と一致する。

単結晶合金においては、(1)式で示した凝固界面制御の点から、($\gamma + \gamma'$) 共晶を出して溶融温度範囲 (ΔT) を拡大させるのは望しくない。また、(3)式によれば ΔT が大きくなると気孔が出やすくなるが、これは液相面一固相面の間の距離が大き

Fig. 7. Relation between areal fraction of microporosity and that of eutectic.

Fig. 8. Phase diagram of binary eutectic alloy system.

くなってデンドライト・アーム底部への溶湯の補給が不十分になるためである。さらに、溶体化処理で γ' を完全に固溶させる際には、($\gamma + \gamma'$) 共晶中の比較的大きな γ' の存在は障害となる。以上のべたように、合金組成の調整によって共晶量を増やし、気孔の生成を防止するのは困難である。

上の NASAIR 100 で認められた ($\gamma + \gamma'$) 共晶は、高温溶体化処理で消失する。すなわち、デンドライト凝固時の偏析 (組成過冷) によって生じた非平衡相である。したがって、以下では凝固条件の調整によって、共晶量を制御する方法を検討する。

まず組成過冷共晶反応量に及ぼす凝固条件の影響をみるために、Fig. 8 の単純な2元共晶合金を

Photo. 4. Microporosity in single crystals cast under various solidification conditions.

a : $G=62^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=9.7 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{sec}$ d : $G=58^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=3.1 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{sec}$
 b : $G=47^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=9.7 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{sec}$ e : $G=42^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=3.6 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{sec}$
 c : $G=61^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=6.9 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{sec}$

例にとり, Fig. 9 のように単純化したデンドライ
 ト凝固界面の体積要素を考える。この系では凝固
 中の液相の溶質濃度は次のように表わされる³⁾。

$$C_l^* = C_0 \left[\frac{a}{k-1} + \left(1 - \frac{ak}{k-1} \right) (1-f_s)^{k-1} \right] \dots\dots(4)$$

$$a = \frac{D_L}{m \cdot C_0} \cdot \frac{G}{R}$$

ここで, f_s : 固相率 (Fig. 9 参照)

C_l^* : 固相率 f_s における液相の溶質濃度

C_0 : 合金の溶質濃度

K : 平衡分配係数

D_L : 液相における溶質の拡散係数

m : 液相線の勾配

上式では固相率が増加すると液相中の溶質が富
 化して, 最終的には共晶組成 C_E に達する。この
 ときの固相率を f_{se} とすると, (4) 式から次の解が得ら
 れる。

$$f_{se} = 1 - \left(\frac{\frac{C_E - a}{C_0 - K - 1}}{1 - \frac{aK}{K-1}} \right)^{\frac{1}{K-1}} \dots\dots\dots(5)$$

先の Fig. 9 の体積要素を, 互いに接する正多角柱
 (外接円柱の半径: l) の一部と考えれば, 共晶の
 体積率 f は

$$f = 1 - (f_{se})^2 \dots\dots\dots(6)$$

で表わされる。これを(5)式に代入すると, 共晶の
 体積率 f は次のようになる。

$$f = 1 - \left[1 - \left(\frac{\frac{C_E - a}{C_0 - K - 1}}{1 - \frac{aK}{K-1}} \right)^{\frac{1}{K-1}} \right]^2 \dots\dots\dots(7)$$

この式の中の a は G/R の関数であるから, 共晶
 の体積率 (一般には面積率と同じ) も G/R の関数
 となる。

Fig. 9. Schematic drawing of the volume element in dendritic solidification.

Fig. 10 は Ni-10%Al 二元合金に現われる共晶量と凝固界面の G/R との関係を計算したものである。ここでは、 $C_0=0.1$, $C_E=0.16$, $K=0.8$, $D_L=5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $m=800$ としている。これによれば、 G/R が小さくなるほど共晶量が増える。すなわち、急速に凝固させるほど組成過冷が大きくなって、非平衡の $(\gamma + \gamma')$ 共晶反応量が増加することがわかった。また、図の範囲では $f \propto (G/R)^{-0.05}$ なる近似式が成立する。

次に、これまでの単純二元系についての解析結果を、本実験の多元系 NASAIR 100 単結晶に適用した。Fig. 11 は観察された共晶量を G/R について整理したもので、両者には上と同じような関係があり、共晶の面積率は

$$f \propto (G/R)^{-0.5} \quad \dots\dots\dots (8)$$

となる。先の(3)式の $\left[\frac{1-f^{1/2}}{f} \right]^2$ は、 $0.01 < f < 0.02$ の範囲では、 $\left(\frac{1}{f} \right)^2$ で近似できる。また、(3)式の N は実験結果より、 $N \propto (G \cdot R)^{-0.8}$ であり、これらの関係を(3)式に代入し整理すると、

$$\Delta P = \frac{B \cdot \Delta T^2}{(G \cdot R)^{0.4}}$$

ここで、 B : 定数

Fig. 10. Relation between areal fraction of eutectic in Ni-10wt % Al alloy and G/R by calculation.

Fig. 11. Relation between areal fraction of eutectic in NASAIR 100 single crystals and G/R .

となる。すなわち、 $G \cdot R$ の積を大きくすれば凝固収縮時の圧力降下が小さくなり、気孔率 (f_p) が低くなる。これは Fig. 6 で得られた $f_p \propto (G \cdot R)^{-0.7}$ の結果に近く、組成過冷による $(\gamma + \gamma')$ 共晶反応が気孔の生成防止に対して役立っていることを示している。このような凝固条件を得るには、 G および R の両者を大きく設定できるスズ浴冷却鑄造法が有利である。

4. 結 論

単結晶用超合金の γ' 析出強化型 Ni 基 NASAIR 100 について、単結晶鑄物の健全性及びぼメルティング・ストックの純度および鑄造条件の影響を調査した。その結果は次のとおりであ

る。

(1) 微量不純物が下の規制値を超えなければ、合金の熔融温度範囲は高純材よりも大きくなりな
いから、単結晶鑄造性は劣化しない。

$[O] \leq 12\text{ppm}$, $[N] \leq 33\text{ppm}$, $[C] \leq 150\text{ppm}$,
 $[S] \leq 60\text{ppm}$

(2) 液体金属冷却(LMC)法によって鑄造した
単結晶には、フレックルが出現しない。

(3) メルティング・ストックの不純物が下のよ
うに高くなると、LMC単結晶にも Al_2O_3 , (Ti,
Ta)C, (Ti, Ta)N, または (Ti, Ta)_xS などの
非金属介在物が形成される。

$[O] \geq 12\text{ppm}$, $[N] \geq 10\text{ppm}$, $[C] \geq 50\text{ppm}$,
 $[S] \geq 20\text{ppm}$

(4) LMC単結晶は面積率が0.1%前後で、最大
径が80 μm 未満の微量・微細な microporosity を
含んでいる。メルティング・ストック中の不純物
が(1)でのべた程度であれば、microporosity の出
方には影響はない。これに対し、G・Rの積を大き
くして組成過冷により($\gamma + \gamma'$)共晶を起こさせ
ると、microporosity は減少する。

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、(財)次世代金
属・複合材料研究開発協会が委託を受けた「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) T.E.Stangman, G.H.Hoppin, C.E.Phipps,
K.H.Harris and R.E.Schwer: Proc. of
Intern. Conf. on Superalloys, (1981), 152
- 2) M.Gell, D.N.Duhl and A.F.Giamei: ibid.
205
- 3) M.C.Flemings: Solidification Processing,
(1974), 109 [McGraw-Hill]
- 4) K.Harris, R.E.Schwer, G.W.Brown and D.
C.Valentine: Proc. AVS Conference,
(1977), 389
- 5) K.Harris and R.E.Schwer: AIME Meeting,
(Oct. 1978)
- 6) E.Bachalet and G.Lesoult: High
Temperature Alloys for Gas Turbine,
(1978), 665 [Appl. Sci.]
- 7) 湯浅悟郎, 池田雅宣, 片桐英雄: 電気製鋼,
54 (1983) 1, 13
- 8) M.McLean and F.Schubert: High
Temperature Alloys for Gas Turbine,
(1978), 423 [Appl. Sci.]
- 9) R.L.Coble and M.C.Flemings: Met. Trans.,
2 (1970), 409
- 10) J.Campbell: Trans. Met. Soc. AIME, 245
(1969), 2325
- 11) T.S.Piwanka and M.C.Flemings: Trans.
Met. Soc. AIME, 236 (1966), 1157
- 12) F.Lavaud, G.Lesoult and L.Ouichou: Proc.
of Intern. Conf. on Superalloys, (1980), 235
- 13) 高橋忠義, 大笹憲一: 日本金属学会会報, 22
(1983), 421
- 14) A.F.Giamei and J.G.Tschinkel: Met.
Trans., 7A (1976), 1427