Ni 基 超 合 金 に お け る 合 金 元 素 の 役 割

藤 田 利 夫* 柴 田 浩 司**

1. は し が き

超合金(super alloy)は 1930 年頃, アメリカおよびイギリスで開発され, 航空機用の過給機に使用されたのがその始まりである。

1940 年代の初期にガスタービンが出現し, その性能に対する要求が一段と高まり, さらに 1965 年頃から大型ジェット機, 超音速機などが開発されるにおよび, その材料には一段とすぐれた特性が要求され, 現在では金属材料としての極限に到達していると言っても過言ではないだろう。

一方, これらのすぐれた特性を得るため, 超合金の組成は複雑になり, 十数種類の元素が添加されているが, その合金元素の作用については未だ十分には解明されていない。また現在までに開発された超合金の数も数百以上⁽¹⁾で, 次々と新しい合金が発表されてくる現状である。

これらの超合金は Ni 基, Co 基, Fe 基に大別できるが, ここでは最もよく使用される Ni 基超合金における主要合金元素の強化にはたす役割について述べ, さらに微量元素の役割についても述べることにする。

2. Ni 基超合金の化学成分

代表的な Ni 基超合金の化学成分を表 1 に, その分類と強化機構を表 2⁽²⁾に示す。Ni 基超合金は少なくとも 12~13 種類の主要構成成分を含み, これらが十分に調整されている。

さらに十数種類の微量元素すなわち B, Zr, Cu, Mg, Hf, 希土類元素(以上有益元素), Mn, Si, P, S, O₂, N₂, H₂(以上有害元素)などが含まれるが, これらの微量元素は溶解のとき十分調整されなければならない。すなわち Ni 基超合金は苛酷な条件下で使用されるため, 組成のわずかな違いが材料の特性を大きく変化させるので十分注意する必要がある。

* 東京大学教授; 工学部金属材料学科

** 東京大学講師; 工学部金属材料学科
The Role of Alloying Elements in Nickel-base Superalloys;
Toshio Fujita, Koji Shibata (Department of Materials
Science, Faculty of Engineering, University of Tokyo,
Tokyo)
1976 年 10 月 20 日受理

主要構成成分のうち, Cr は 10~20% 添加して耐酸化性を向上させ, Al+Ti は約 8% 以下, Nb+Ta は 3% 以下添加し, γ' -Ni₃(Al, Ti), γ -Ni₃Ti, Ni₃Nb などのような強化析出物を形成させて高温強度を上げる。Mg, B, C, Zr などは少量添加して結晶粒界を強化させる。また Co, Cr, Mo, W などは約 15% 以下添加して固溶体(γ)を強化させるが, それらはまた γ 相の格子常数を変化させることにより, γ 相と γ' 相間の整合度を変え, 強化に著しく貢献する⁽²⁾。一方 Mo, W, Nb, Ti, Ta, Zr などは MC, M₂₃C₆, M₆C などの炭化物を形成し, 高温強度を向上させている。

これらの元素を周期律表で示すと図 1⁽³⁾のようになり, 合金元素を周期的にグループ化することができる。第 1 グループは面心立方のオーステナイト地を作る元素, すなわち V, VI, VIII 族の Ni, Co, Fe, Cr, Mo, W, V などである。第 2 グループは γ' (Ni₃Al)を作る元素, すなわち III, VII, V 族の Al, Ti, Nb, Ta などである。第 3 グループは結晶粒界に偏析して強化する元素, すなわち II, III, IV 族の Mg, B, C, Zr, などであり, これらの元素の原子半径は Ni と比較して著しく異なる。さらにこれらの元素は表 3⁽⁴⁾のように炭化物生成元素(Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti など)と酸化被膜生成元素(Cr, Al など)に分けられる。

3. Ni 基超合金の組織

Ni 基超合金の組織は⁽⁴⁾オーステナイト地に γ' と炭化物が析出したものである。析出物の主役は γ' で炭化物は補助的で, その組成は合金成分や熱処理により異なる。

現在までに超合金の組織は強度向上のために著しく変化している。図 2⁽⁴⁾は結晶粒界付近の組織変化を示す。すなわち(a) γ' の体積率が増加している。(b) γ' は最初のころは大きかったが次第に小さくなり, 1 μ 程度の大きさに調節されている。(c) γ' は球状から立方体状になっている。(d) 最初は粒界が存在したが, 次第に粒界の炭化物は γ' でおおわれ, 粒界は少なくなっている。(e) いわゆる γ - γ' 共晶が IN-100 や René 100 合金に現われてきている。(f) 冷却中に微細な 2 次 γ' が現われている。

表 1 Ni 基超合金の化学成分. (wt.%)

合 金 名	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	Fe	C	B	Zr	そ の 他	備 考
B 1900	Bal.	8.0	10.0	6.0	—	—	6.0	1.0	—	0.1	0.015	0.1	4.0 Ta	鋳造合金
IN-100	Bal.	10.0	15.0	3.0	—	—	5.5	4.7	—	0.18	0.014	0.06	1.0 V	〃
IN-731	Bal.	10.0	10.0	2.5	—	—	5.6	4.5	—	0.15	0.014	0.06	1.0 V	〃
713 C	Bal.	12.5	—	4.2	—	2.0	6.1	0.8	—	0.12	0.012	0.10	—	〃
MM 004	Bal.	12.0	—	4.5	—	2.0	5.9	0.6	—	0.05	0.01	0.10	1.3 Hf	〃
MAR-M 200	Bal.	9.0	10.0	—	12.0	1.0	5.0	2.0	—	0.15	0.015	0.05	—	〃
MAR-M 246	Bal.	9.0	10.0	2.5	10.0	—	5.5	1.5	—	0.15	0.015	0.05	1.5 Ta	〃
Hastelloy X	Bal.	22.0	1.5	9.0	0.6	—	—	—	18.5	0.1	—	—	0.5 Mn, 0.5 Si	鍛造合金
Hastelloy S	Bal.	15.5	—	14.5	—	—	0.2	—	1.0	0.02	0.009	—	0.02 La	〃
IN-102	Bal.	15.0	—	3.0	3.0	3.0	0.4	0.6	7.0	0.06	0.005	0.03	0.02 Mg	〃
IN-120	Bal.	21.0	14.0	4.0	—	2.0	0.25	2.5	—	0.04	0.005	0.05	—	〃
Inconel 7600	Bal.	15.8	—	—	—	—	—	—	7.2	0.04	—	—	0.2 Mn, 0.2 Si	〃
Inconel 700	Bal.	15.0	28.5	3.7	—	—	3.0	2.2	0.7	0.12	—	—	0.1 Mn, 0.3 Si	〃
Inconel 702	Bal.	15.6	—	—	—	—	3.4	0.7	0.4	0.04	—	—	0.05 Mn, 0.2 Si	〃
Inconel 718	Bal.	18.6	—	3.1	—	5.0	0.4	0.9	18.5	0.04	—	—	0.2 Mn, 0.3 Si	〃
Inconel X 750	Bal.	15.0	—	—	—	0.9	0.8	2.5	6.8	0.04	—	—	0.7 Mn, 0.3 Si	〃
Nimonic 80 A	Bal.	19.5	1.0	—	—	—	1.3	2.5	—	0.06	—	—	—	〃
Nimonic 105	Bal.	14.5	20.0	5.0	—	—	1.2	4.5	—	0.2	—	—	—	〃
Udimet 500	Bal.	18.0	18.5	4.0	—	—	2.9	2.9	—	0.08	0.006	0.05	—	〃
Udimet 700	Bal.	15.0	18.5	5.2	—	—	4.3	3.5	—	0.08	0.03	—	—	〃
Waspaloy	Bal.	19.5	13.5	4.3	—	—	1.3	3.0	—	0.08	0.006	0.06	—	〃
René 41	Bal.	19.0	11.0	10.0	—	—	1.5	3.1	—	0.09	0.05	—	—	〃
M 252	Bal.	20.0	10.0	10.0	—	—	1.0	2.6	—	0.15	0.005	—	0.5 Mn, 0.5 Si	〃
Incoloy 901	42.5	12.5	—	5.7	—	—	0.2	2.8	Bal.	0.05	0.015	—	0.1 Mn, 0.1 Si	〃
IN-853	Bal.	20.0	—	—	—	—	1.5	2.5	—	0.05	0.007	0.07	1.3 Y ₂ O ₃	〃

表 2 Ni 基超合金の分類と強化機構.

合金の種類	代 表 的 合 金	強 化 機 構
オーステナイト系合金	Hastelloy X IN-102	固溶強化, 炭化物析出
析出硬化型 鍛造合金 (型式 I)	Udimet 700, René 41, Waspaloy	γ' -Ni ₃ (Al, Ti), 炭化物析出, 固溶強化
析出硬化型 鍛造合金 (型式 II)	Inconel 718 Incoloy 901	Ni ₃ Nb, Ni ₃ Ti (Laves 相) 炭化物析出, 固溶強化
分散硬化型 鍛造合金 (型式 III)	DS Ni DS Ni-Cr IN-853	ThO ₂ , Y ₂ O ₃ , (Ni ₃ Al), 固溶強化
鋳造合金	IN-100, IN-792 B-1900, MAR-M 200	γ' -Ni ₃ (Al, Ti), 固溶強化, 炭化物析出

一方このようにして強度上昇をはかったため、望ましくない組織、すなわち板状の σ , μ , Laves 相なども現われる。

これらのことを考慮して、次のような強化方法が用いられてきた。(a)マトリックス(γ): Co, Cr, Mo, W などのような固溶体強化元素を多量添加する。(b) γ' : γ を高い体積率にするため多量の Al, Ti などを添加し、かつ γ' はオーステナイト地に整合性をもって析出させる。(c)炭化物: C は 0.05~0.20% 添加し, MC 炭化物を形成させるために強力な炭化物生成元素(Nb, Ta, Ti, Mo, W, V など)を添加する。この炭化物は熱処理や使用中に分解して、より低級な $M_{23}C_6$, M_6C などの炭化物に変化

図 1 Ni 基合金の主要合金元素の周期律表.

する。(d)粒界 γ' : 熱処理中に粒界に沿った γ' 被膜を作る。これはクリーブ破断強さを著しく高める。(e) TCP (topologically close packed) 相: ある条件下では板状の σ , μ , Laves 相などが析出してクリーブ強さおよび延性を低下さす。

4. Ni 基超合金の強化におよぼす合金元素の役割

(1) γ に対する役割

Ni は高弾性係数と低拡散性(この 2 つの特性はクリーブ破断強さを高める)を持っていないが、Ni 基超合金は大気中で最も厳しい温度に耐え、0.8 T_M 付近または少し低温では 100000 hr まで使用できる。その理由として次のようなことが考えられる。(a) $3d$ の電子殻がほとんど充されているため、相を安定に保ちながら、合金元素を添加することができる。(b) Cr を添加することにより

表 3 超合金における合金元素の役割。(化学成分は wt.%)

元素の種類	Ni	Co	Fe	Cr	Mo, W, V	Nb, Ta, Ti	Al	C, B, Zr, Mg
マトリックス生成元素 γ' 生成元素 粒界強化元素 炭化物生成元素 酸化被膜生成元素	○	○	○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○
実例 René 77	58.4	15	—	14.6	4.2 Mo	3.4 Ti	4.3	0.07 C 0.016 B
MAR-M 200	58.9	10	1.5	9.0	12.5 W	2.0 Ti	5.0	0.15 C 0.015 B

図 2 1940~1970 年における Ni 基超合金の組織変化 ($\times 5000 \times \frac{2}{3}$)。

Cr_2O_3 の緻密な保護被膜を作り、合金元素の酸化を防止することができる。(c) さらに高温では Al_2O_3 の保護被膜によりすぐれた耐酸化性が得られる。

γ 固溶体の強化元素は一般に Co, Fe, Cr, Mo, W, V, Ti, Al などである。図 1 からこれらの元素は Ni と 1~13% 原子半径が異なり、 N_v (電子空孔濃度) は 1~7% 異なる。硬化の程度は原子半径の違い、さらに周期律表の位置や N_v 値により異なる。また合金元素により積層欠陥エネルギーを減少させることができるが、これにより交差迂りを困難にする。

一方合金の固溶強化の程度は計算によりかなりよく推定できる。たとえば次のような γ 原子% の組成を持つ合金を考えると、

%Co	%Fe	%Cr	%Mo	%W	%V	%Al	%Ti
20	10	20	4	4	1.5	6	1

これらの元素の添加による Ni の格子定数(KX)の変化は次のようになる。

Co	Fe	Cr	Mo	W	V	Al	Ti
0.011	0.020	0.033	0.035	0.038	0.006	0.025	0.005

図 3⁽³⁾ から常温における耐力 (kg/mm^2) の増加は次のようになる。

Co	Fe	Cr	Mo	W	V	Al	Ti
1.8	5.6	16	17	18	3.4	20*	4

(* N_v 7.66 に対する外挿から得た)

図 3 Ni 基合金の積層欠陥エネルギーと降伏強さにおよぼす合金元素。

すなわち強力な析出硬化作用のある Al には優れた固溶強化作用もある。W, Mo, Cr などのはかなり有効に作用するが、Fe, Ti, Co, V などあまり有効でない。

この固溶強化作用は高温まで保持されるが、 $0.6 T_M$ 以上の高温での γ 強化は拡散に支配され、低い拡散係数を持つ元素すなわち Mo, W などが最も強力な強化元素になり、これらの元素は他元素の拡散に対しても有効に作用する⁽⁵⁾。

たとえば Ni-22%Cr-2.8%Ti-3.1%Al 合金では, Mo, W などは 900°C における Ti, Cr などの拡散係数を低くする。

(2) γ' 相に対する役割

超合金における γ' (A_3B) 化合物の析出は最も重要な現象であるが, その有効な利用は高 Ni マトリックスに限られる。これは Fe のような高い N_0 値をもつマトリックスでは, 望ましくない相が析出しやすからである。

γ' と γ との格子常数の違い (約 0.1% の mismatch) は低い表面エネルギーをもった析出核を与え, しかも長時間安定にさせ, γ' と γ の整合性は正方晶歪により維持されている。

γ' (A_3B) 化合物においては, 相対的に陰性な元素すなわち Ni, Co, Fe などにより A が, より陽性な元素 Al, Ti, Nb などにより B が構成される。Ni 基合金においては γ' は Ni, Al を主体にした $(Ni, Co)_3(Al, Ti)$ が代表的であるが, 最も典型的なものは Ni_3Al である。 γ' の強度は温度の上昇に対しても増加し, 固有の延性もあまり低下しない。これは炭化物のような硬い相による強化とは異なっており, さらに σ , μ , Laves 相などによる脆化とは全く異なっている。

(i) γ' の形態

γ' は球状さらには立方体状として析出するが, その形態はマトリックスとの mismatch に関係する。すなわち 0~0.2% の mismatch では球状に, 0.5~1.0% では立方体状に, 1.25% では板状になる⁽⁶⁾。

(ii) γ' 相の組成

最近 Mihalisin ら⁽⁷⁾ は 713°C から γ' を抽出して分析すると $(Ni_{0.980}Cr_{0.016}Mo_{0.004})_3(Al_{0.714}Nb_{0.099}Ti_{0.048}Mo_{0.038}Cr_{0.103})$ となり, Cr はほとんど Al 側にはいることを示した。IN 731 のように Co が存在すると Co は Ni と置換し, さらに Cr は左側に移動する。すなわち $(Ni_{0.884}Co_{0.070}Cr_{0.032}Mo_{0.008}V_{0.003})_3(Al_{0.632}Ti_{0.347}V_{0.013}Cr_{0.006}Mo_{0.002})$ となる。

最近まで耐火金属 Mo, W, Nb, Ta などのうち Nb が γ' にはいると考えられていた。事実 Inconel 718 のように高 Nb 合金は Ni_3Nb を析出する。また Nb は Al と Ti と結合し, Ni_3X 析出物の量を増加させ, γ' の固溶温度を高めて高温強度を増加させる。

Mo, W などは γ' に少量しかはいらないので, これらの元素は炭化物として析出したり, 固溶体強化として作用すると考えられていた。しかし最近, MAR-M 200 は 4.0% W + 0.6% Nb を含有するが, これから析出する γ' は 3.2% W + 0.5% Nb を含有することが示された。明らかに MAR-M 200 の γ' にはかなり W が存在することがわかる。Ta は Mo, W などと同様の作用をする。

Mo は Ti を含まない合金の γ' にはかなり固溶する。高い Ti+Al 量を含有する合金の γ' では, Mo は γ' にあまり固溶しない。Mo は合金の格子常数と, γ' の固溶限を高め, γ 中の Mo 量に比例して γ' 中の Mo 量を増くする。このように Mo と W は明らかに γ' 中にはいるが, その濃度は合金の組成より高くはならない。 γ' に高融点金属がはいると γ' の硬さと γ' の異相境界エネルギーに影響をあたえ, 高温強度を高める。Ni に近い元素 (Co, Fe など) の置換は γ' の固溶限を高める。図 4⁽⁸⁾ は Ni の一部を Co で置換した場合で, 800~1000°C 付近では γ' の固溶限を高め, 高温強度を上げることができることを示している。一方 Co 添加が高い Ti+Al 量において, 高温での加工を容易にするが, これは 1100°C 以上における γ' の固溶量が増加することに原因している。

図4 Ni 基合金の γ' 固溶限におよぼす Co の影響 (Ti/Al=1)。

(iii) γ' の安定性

0.6 T_M 以上の高温では, γ' はかなりの速度で凝集粗大化し, これにより転位の運動を容易にして強度を低下させる。すなわち凝集をおさえることは長時間のクリープ破断強さを高めることになる。Fleetwood は γ' の Ostwald 成長の Wagner 理論を適用して次式を導いた。

$$h^3 = \frac{64 \gamma_e \cdot D \cdot C_e \cdot V_m^2 \cdot t}{9 R \cdot T}$$

t : 時間 γ_e : γ - γ' の界面自由エネルギー
 D : γ 中の γ' 粒子の拡散常数
 C_e : γ 中の γ' の平衡分子濃度
 V_m : γ' の分子量 R : ガス常数
 h : 粒子の大きさ

これらのうち合金元素により著しく影響を受けるのは γ_e, C_e, D の各項である。Fleetwood は Ni-Cr-Ti-Al 合金において, γ' の凝集粗大化速度は Cr が 10% から 37% に増加するにつれて減少することを発見した。これは

C_e の減少と整合歪の減少, その結果生じる $\gamma_e \cdot D$ の減少, などからおこると考えられる. 多量の Ti+Al 量を含むることにより生じた整合歪の増加は凝集速度を増加させる⁽⁹⁾.

γ' の粗大化は Co, Mo, Mo+W などの添加により著しく遅らされる. Nb を 2% から 5% に増加させると, 整合歪は増加するが, 粗大化速度は減少する⁽¹⁰⁾. これは Nb がほとんど γ' にはいり, C_e を低くし, 低い D を持つことになるからである. Nb による C_e と D の減少は Ti+Al 量を増加させて, 整合歪を増加させることによりさらに効果がある. Ni-Cr-Al 合金における γ' の成長速度は, B と Zr の添加により全く影響を受けない⁽¹¹⁾. 33% 以下の γ' を持つ合金においては, γ' の粗大化に応力はあまり影響を与えないが^{(10)~(12)}, 50% の γ' を含有する合金では応力は粗大化を促進する.

γ' の粗大化によるクリープ抵抗の減少は γ' 量に関係する. すなわち γ' の少ない M 252 では γ' の多い Inconel 700 より早く強度は低下する.

したがって γ' の粗大化を遅らせる最も良い方法は, (a) γ' 量を増加させること, (b) γ' に多量固溶し, かつ拡散をおそくする Nb および Ta を添加すること, である.

(iv) γ' から η および Ni_3Nb への変態

γ' は Ti, Nb, Ta などが多量添加されたときは他の Ni_3X 化合物に変態する. Pearson と Hume-Rothery⁽¹³⁾ は寸法因子による Ni_3X の安定性について述べており, 安定性の高いものから述べると Ni_3Al , Ni_3Ti , Ni_3Nb (Ta) である. Ni_3Al における Al のほとんどすべては, Ti, Nb, Ta などによっておきかえられる.

一般の合金は Ti/Al の比が 1:1 であるが, Ti の多い準安定な γ' は Ni_3Ti (η , hexagonal close packed) に変態する. これは Ti/Al が 5:1 になったときにおこる⁽¹⁴⁾. W はこのような $\gamma' \rightarrow \eta$ の変態をおこらす⁽¹⁵⁾. Incoloy 901 合金における粒界 η は 730°C, 2850 hr で析出し, これによる強度および延性の低下はないが, η が粒界にセル状として析出すると, 切欠破断強さは減少する. Widmanstätten 状に粒界に析出すると高温強さは減少するが, 延性は低下しない⁽³⁾. 少量の B を添加すると $\gamma' \rightarrow \eta$ 反応はおくらされるが, これは粒界の B によ

りセルの核発生がおくらされるため, その結果切欠破断強さが増加する.

なお炭化物, 硼化物, TCP 相などの析出に対し合金元素は著しい影響をおよぼし, その結果強度および延性にかなりの効果をもたらすが, ここでは省略するので他の文献⁽⁴⁾を参照されたい.

以上のように Ni 基超合金の強度および延性におよぼす主要合金元素の役割はかなり良く研究されているが, さらに多くの研究を行い強度および延性を一段と向上させるよう努力すべきであろう. Decker⁽³⁾が示した強度上昇への指針は次の通りである.

(a) γ' の固溶体強化, (b) γ' 量の増加, (c) γ' の欠陥エネルギーの増加, (d) γ' の固溶体強化, (e) $0.6 T_M$ 以下では整合歪の増加, (f) $0.6 T_M$ 以上では凝集粗大化速度の減少, (g) η , Ni_3Nb , Laves, σ 相などの減少, (h) 引張強さに対しては, 無析出帯, $M_{23}C_6$ の粒界膜, Widmanstätten 状の M_6C を防止するための炭化物調整, (i) 破断強さの向上に対しては炭化物と粒界 γ' の調整, (j) 結晶粒界の安定化, (k) 試料の寸法と結晶粒径との比率の調整, (l) 結晶方位の調整.

これらの因子は各種の合金元素, 製造方法などにより調節することができる.

5. 有益微量元素の役割

(1) B と Zr

1950 年代の後半, 溶解するつぼとの反応により超合金に入ってくる微量の B と Zr が熱間加工性とクリープ破断特性を著しく向上させることが見出された⁽¹⁶⁾.

B と Zr の効果を示す一例を表 4⁽¹¹⁾ に示す. このように B, Zr の優れた効果は Pennington ら⁽¹⁷⁾, Darmara ら⁽¹⁸⁾によっても報告されている.

さらに B と Zr の効果に関する研究が進められ, それらによる機械的性質の向上は結晶粒界構成物の安定化と直接関係あることが結論づけられた. たとえば低 B 低 Zr の U-500 合金をクリープ試験すると $M_{23}C_6$ と γ' が速やかに塊状化し粒界微小割れが生じ, クリープの第 1 段階終期 (23 hr) でそれらが連結して脆性破壊が生じる. しかし 0.19% Zr, 0.009% B, あるいは 0.19% の Zr+B

表 4 Udimet 500 のクリープ特性におよぼす B と Zr の影響.

合 金	870°C, 17.5 kg/mm ² のクリープ試験		0.004%/hr の クリープ強さ (kg/mm ²)
	1 次クリープ歪 (%)	時間 (hr)	
母 合 金	0.2	50	12.0
+0.19% Zr	0.2	140	16.2
+0.009% B	0.2	400	19.7
+0.009% B + 0.01% Zr	0.2	647	22.5

添加によりこうした傾向は減じクリープ破断寿命(214 hr)ものび、第3段階まで変形が進行する。

B と Zr は中間の原子半径と γ および γ' への低い固溶限を持つために結晶粒界に偏析⁽¹⁹⁾すると一般に考えられている。これらは粒界での拡散反応を抑制し、無 γ' 帯の形成を遅らせてクリープ速度の応力依存性に影響をおよぼす⁽³⁾。また B と Zr は C のように、凝固中 O_2 や S が結晶粒界に集まり脆化膜を形成するのを妨げるとも提唱されている⁽³⁾。

Zr が S および C と相互に作用して有益な効果をもたらすことを示す多くの研究がある^{(20)~(23)}。これらによると Zr は C および S の偏析を妨げるというよりは樹枝状晶間の液相の凝固点を下げることによってそれらの偏析を促進する。このとき Zr は C, S と結合し、1 次炭化物、硫化物 M_2SC を形成し、結晶粒近傍の母相の S, C 量を下げる。

B もまた固相線を下げて結晶粒内の不純物量を下げ、他の硫化物形成元素の捕獲作用を十分生じるようにして、S および他の不純物の樹枝状晶間偏析を促進することも考えられる。B はまた 2 次硫化物の形状を板状から球状へ変化させるとも言われ⁽²⁴⁾、さらに C を結晶粒内へ追い出すことによって結晶粒界での 2 次炭化物を減少させるとも言われている。

Zr は硫化物、硫化炭化物を形成するが、過剰の B は通常 Mo, Ti, Cr, Ni などと結合して複雑な複硼化物を形成する。この相は 2 つの形態を有し、1 つは MM_2B_2 ⁽²⁵⁾ で M は原子半径の大きい Mo, Ti など、M' は小さい Cr, Ni, Co などである。これは固相線以下の焼なましによって他の複硼化物 $M_2M'B_2$ に変態する。鍛造材で通常見られるのは後者である^{(26)~(28)}。これはまた Ni 基超合金の溶接において結晶粒界への B の供給源として作用し、熱影響部の割れの原因となる⁽⁴⁾。

(2) Ca と Mg

これらは常に O_2 濃度を下げるとは限らないが脱酸剤としてよく用いられる。

37 ppm 水準までの Mg 添加は溶接の際の微小き裂抵抗の改善に用いられている。Schramm らは種々の Ni 基合金(0.005% 以下の S 量)の熱間加工性と破断寿命が、残留 Mg 量を 0.005~0.1% の間におさめると著しく向上すると言っている。Mg を含まないか、わずかしが含まない合金は結晶粒変形を伴わず粒界微小割れが生ずるが、0.016~0.049% の Mg の存在は結晶粒界割れが生じる以前に結晶粒が変形する。

Muzyka と Whitney は Inconel 718 において、加工熱処理による細粒化によって得られるクリープ破断延性向上と同様な効果が、脱酸後に Mg, Ca, 希土類元素などを添加することによって得られることを示した。

Mg の効果は B, Zr と同様に、浸入型元素および不純物の有害な効果をなくする。Cremisio⁽²⁹⁾は Mg は脱酸、脱硫を行うこと、極端に低い残留 S と結合し恐らく残留硫化物の形態を板状から害の少ない粒状に変えることによって S を無害にすると言っている。転位の平面的な配列や堆積は脆化をもたらすが、過剰 Mg は結晶粒界とか双晶界面とかの低エネルギー箇所に移動し、転位のからみ合いをすすめ延性を向上させると考えられている。Mg はまた結晶粒界での炭化物析出を促進させて他の結晶粒界析出を減少させる。

Ca と Mg は精錬剤として非常に多く用いられているが、合金組成表に載っていないことが多い⁽³⁰⁾。これはそれらの γ および γ' への固溶度が低く、極端に低い ppm 水準の場合を除き合金元素として制御するのが困難なためであろう。

(3) Hf

合金元素としての Hf の使用は多くなりつつある。今日では 1.5% までの Hf を含む実用 Ni 基超合金は少なくとも 6 種類ある⁽³⁰⁾。これらは主として Martin Metals によってつくられた MM 00X 鍛造材で、たとえば MM 004 は 713 LC に Hf を添加したものである。表 5 に Hf の効果の 1 例を示す。Petrusha ら⁽³¹⁾は Hf による 713 LC 合金の低サイクル疲労強さの向上を報告している。MAR-M 200 合金においては 1.5~3.5% の Hf 添加で、760°C、70.3 kg/mm² のクリープ破断伸びが 1% 以下から約 5% に改善される。多くの研究者^{(32)~(34)}が実用合金の微細組織におよぼす Hf の効果について報告しているが、まとめると次のようになる。

(a) Hf は凝固過程で樹枝状晶間に偏析し結晶粒界の塊状あるいはマッヅ γ' および γ - γ' 共晶の量を増す。結晶粒界の炭化物での応力集中は γ' 内のわずかな迂りにより容易に緩和される。また Hf は γ' に固溶しその硬さと割れ抵抗を上げる。(b) 1 次 MC 炭化物を script 状の形態から割れの伝播により抵抗する blocky 状に変化させる。また C と親和力が強いので C の活量が低くても 1 次炭化物を生じさせる。このため Hf 富化表層を有する 1 次炭化物を生じ、結晶粒界近傍の固溶体中の C 濃度は低くなる。この後半の理由により 2 次炭化物は脆化作用を持つ連続的な網目状ではなく、細く分離した形態で生じるようになる。(c) S と高い親和力を有し、S による結晶粒界脆性を妨げる捕獲元素として用いることができる。過剰 Hf の一部は γ' に入り有効な効果をおよぼすので捕獲元素として用いる場合、たとえば Zr のようにそれ程正確に制御する必要はない。

(4) 希土類金属

Ni 基超合金へ希土類金属を添加する実験はソ連で行なわれ大きな成功をおさめている。

表5 車板用 713 LC と MM 004 の機械的性質の比較.

合 金 名	試料採取 位 置	常温の引張試験			760°C の引張試験			760°C, 60.0 kg/mm ² の クリープ破断試験	
		0.2% 圧力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸 び (%)	0.2% 圧力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸 び (%)	破断時間 (hr)	伸 び (%)
713 LC	円周部	71.0	77.3	7	66.1	80.2	4	38	1.9
713 LC	中心部	67.5	70.3	4	64.7	80.2	4.5	23	1.3
MM 004	円周部	75.3	98.4	11	64.0	91.4	11	62	2.2
MM 004	中心部	70.3	85.8	11	66.8	87.2	8	90	3.9

† Svistunova と Estulin⁽³⁵⁾は Inconel 702 に酷似した合金に 0.1% の Ce, La, Nd あるいは ミッシュメタル (52% Ce, 22% La, 21% 他の希土類金属, 2% Fe) を添加し種々の時間保持したのち铸造し試験を行った. 700°C, 22.9 kg/mm² でのクリープ破断時間も伸びも 1 min 保持では無添加材より低下するが, 9 min 以上保持すると急速に改善される. 希土類金属は S や固溶ガスを除去して結晶粒界構造を純化する. これらの金属の硫化物, 酸化物は高い比重と高い融点を有しているのでスラグ中には容易には入らない. Nd は S 量を減らすことによって性質を向上させるのに最も有効で, S 量を 0.015% から 0.006% に低下させる. Ce もまた CeS 形成エネルギーが非常に低いので脱硫作用が強い⁽³⁶⁾.

Muzyka と Whitney は Nd とそれより高い凝固点をもつ他の希土類金属を添加することによって Inconel 718 を改良した. この場合 Nd 添加により 650°C, 70.3 kg/mm² のクリープ破断時間と伸びは大きく改善されるが, 20°C と 650°C における引張強さと延性には変化が見られない.

希土類元素の添加は Ni 基合金の酸化および硫化抵抗の改善にも効果がある⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾. Kumar らは 0.5% Y および 0.5% と 1% Th 添加により Ni-10 Cr-5 Al 合金の 1000~1200°C における酸化膜の固着性が改善されることを見出している.

一方 Inconel 718 に Ce, La を添加すると溶接中に微小き裂が発生する⁽³⁹⁾. Svistunova らは彼らの用いた合金中の残留希土類元素量が 0.025% を越えると機械的性質に有害であり, 微量の Ce を含む超合金では粒界液相の形成に伴いクリープ破断特性が劣化することを示している. このような液化は Ni-Ni₃M 共晶温度に一致する. この温度は Ni-希土類 2 元系では 1200°C 付近であるが, 複雑な系になるとかなり低下する. 酸化物として希土類金属を添加すると腐食抵抗が上がるだけでなく, 低い凝固点を持つ共晶による問題が解決される.

(5) C

C は脱酸剤として使用されるが, 脱硫作用も有する⁽³⁶⁾.

一般には铸造材の方が鍛造材より C 濃度が高い. これは粗大な 1 次炭化物が熱間加工性を劣化させることによるが, C は Ni の固相線を著しく下げ, 湯流れ, 铸造性に有効であるからである. さらに C は凝固の際, O₂ とか S とかの有害元素が結晶粒界に集まって脆化膜を形成することを防止するとも言われている.

もっとも一般的な Ni 基超合金中に見られる炭化物の型, 形態, 安定度に関してはいくつかの文献^{(33)(40)~(47)}に述べられている. 表 6 はそれらのデータのの一部をまとめたものである.

MC 炭化物は通常凝固の際に TaC, NbC, VC の順に生成される. これらは blocky 状, script 状として, しばしば結晶粒界に析出し, 引張り⁽²⁰⁾, 熱疲労⁽⁴⁸⁾の際に破壊し, いずれの場合も粒界破壊に到る割れの発生を助長するものと考えられる.

Collins⁽⁴⁶⁾は MC 炭化物はすべての温度で安定であるというわけではなく, 750~1040°C でゆっくり分解し種々の 2 次炭化物を析出させると述べている. 最も普通の 2 次炭化物は M₂₃C₆ で, これは中間温度領域のクリープ強さに影響する結晶粒界の性質を改善するのに用いられている. これは MC + γ → M₂₃C₆ + γ' なる反応によって生ずる. M₂₃C₆ 中の金属は主に Cr で少量の Mo あるいは W が含まれ, M₂₃C₆ は Cr を 10~15% 含む合金では時々見られるが, Cr が 18~20% になると常に観察される⁽⁴⁹⁾. これが結晶粒界に沿い分離した粒状に析出するとクリープ破断強さを高め, 連続した膜状, 針状, セル

表6 Ni 基超合金の炭化物.

合 金 名	炭 化 物
713 LC	(Nb _{0.66} Ti _{0.33})C, Cr ₂₃ C ₆
Hastelloy X	M ₂₃ C ₆ , M ₆ C
IN-100	Ti(C, N) または (Ti, Mo)C
Inconel 718	Cr ₂₃ C ₆ または Cr ₂₁ Mo ₂ C ₆
NbC	
MAR-M 200	(Ti, Nb, W)C, Cr ₂₁ Mo ₂ C ₆
MAR-M 246	(Ni, Co) ₃ (Cr, W) ₃ C
René 41	(Ti, Ta, Ni)C, (Ni, Co, W, Cr) ₆ C
Udimet 700	TiC, M ₆ C, M ₂₃ C ₆
Waspaloy	(Ti _{0.8} Mo _{0.2})C
	(Cr _{0.85} Mo _{0.09} Ni _{0.03} Ti _{0.02}) ₂₃ C ₆
	TiC, Cr ₂₃ C ₆

状に析出したときは、脆化をもたらす。

B-1900, MAR-M 200 のように耐火金属濃度の高い合金では M_6C 炭化物を生じる。W + Mo 量の低い合金では、Cr, W, Mo などの結合力により $M_{23}C_6$ か M_6C を形成するが、どちらの炭化物が主になるかを定める相互関係が Dreshfield⁽⁵⁰⁾により提唱されている。

Ni-Cr 系の Inconel 600⁽⁵¹⁾, Ni-Cr-Al-Ti 系の Nimonic 80 A⁽⁵²⁾ では M_7C_3 炭化物が形成される。この場合 M は Cr で、937°C 以下で加熱すると $Cr_{23}C_6$ に変化する。

炭化物は溶接割れ、結晶粒界脆性と関係があるにもかかわらず、C 量を 0.05% 以下にすると早期にクリープ破断することが分かっている⁽⁵³⁾。これは低 C では結晶粒界脆性を促進する M_2SC , M_6C のような C の少ない相の析出を促進するためであると考えられる。

6. あ と が き

Ni 基超合金の主要合金元素および有益微量元素の役割について、主として強度および延性を中心にして述べたが、高温腐食^{(54)~(56)}について、また有害微量元素(残留ガス, P, S, Si, Mn, Pb, Bi, Sb, As, Se, Ag, Cu, Ti, Te など)の役割については紙面の都合上省略したので、最近発表された他の文献⁽²⁾を参照されたい。

耐熱合金における Al, Ti による析出硬化、熱冷加工(hot cold working)などは 30 数年前から利用されていたが、常温で使用されている高力鋼(マルエージ鋼、オースフォーム鋼など)にこれらの手法が利用されたのは 10 数年後であり、現在耐熱合金で利用されている新しい強化機構を他の金属材料に利用すれば、強度および延性をさらに向上させることができるものと考ええる。

この総説をまとめるにあたり文献の調査をしていた東京大学工学部 土山友博氏に謝意を表します。

文 献

- (1) W. F. Simmons : *Compilations and Rupture Strength of Superalloys*, ASTM Data Series Publication No. DS9E, (June, 1970).
- (2) R. T. Holt and W. Wallace : *International Metals Reviews*, **21**(1976), 1.
- (3) R. F. Decker : *Proceedings of the Steel Strengthening Mechanisms Symposium*, Zurich, May 5-6, (1969).
- (4) R. F. Decker and C. T. Sims : *The Superalloys*, Ed. by C. T. Sims and W. C. Hagel, New York, Wiley, (1972), 33.
- (5) M. V. Pridantsev : *Izv. Acad. Nauk SSSR Met.*, **5**(1967), 115.
- (6) W. C. Hagel and H. J. Beattie : *Iron and Steel Inst.*, Spec. Rep. 64, 98-107.
- (7) J. Mihalisin and D. Pasquine : *Proc. of Intern. Symp. on Structural Stability in Superalloys*, Seven Springs, pa. Sept., 4-6, (1968).
- (8) J. Heslop : *Cobalt*, **24**(1964), 128.
- (9) E. A. Fell : *Metallurgia*, **63**(1964), 613.
- (10) W. I. Mitchell : *Z. Metallk.*, **55**(1964), 613.
- (11) R. F. Decker and J. W. Freeman : *Trans. Met. Soc. AIME*, **218**(1960), 277.
- (12) J. P. Rowe and J. W. Freeman : *Proc. Intern. Conf. on Creep, Institute of Engineers*, London, (1963).
- (13) W. P. Pearson and W. Hume-Rothery : *J. Inst. Metals*, **80**(1951-1952), 641.
- (14) W. Betteridge : *The Nimonic Alloys*, Arnold London, (1959).
- (15) A. Havalda : *Trans. ASM*, **62**(1969), 581.
- (16) R. F. Decker, et al. : *High Temperature Materials*, Ed. R. F. Hehemann and G. M. Ault, Wiley, New York, (1959), 388.
- (17) W. J. Pennington : *Met. Progr.*, **73**(1958), No. 3, 82.
- (18) F. N. Darmara, et al. : *J. Iron Steel Inst.*, **191**(1959), 266.
- (19) J. M. Walsh and B. H. Kear : *Met. Trans.*, **6**(1975), 226.
- (20) J. E. Doherty, et al. : *Can. Metals, Q.*, **13**(1974), No. 1, 229.
- (21) W. C. Johoson, et al. : *Scr. Metall.*, **8**(1974), 971.
- (22) W. Wallace, et al. : *Metallography*, **6**(1973), 511.
- (23) W. F. Savage and B. M. Krantz : *Weld. J.*, **45**(1966), 13 s.
- (24) J. E. Doherty, et al. : *Grain boundaries in engineering materials*, 4th Intern. Bolton Landing Conf. - AIME, Ed. J. L. Walker, et al., Claitors Publishing Division, New York, (1975), 619.
- (25) H. J. Beattie : *Acta Cryst.*, **11**(1958), 607.
- (26) J. F. Radavich and W. H. Coutts : *Trans. ASM*, **54**(1961), 591.
- (27) W. J. Boesch and H. B. Canada : *J. Metals*, **20**(1968), No. 4, 46.
- (28) W. Wallace, et al. : *Can. Metals, Q.*, **13**(1974), No. 4, 517.
- (29) R. S. Cremisio : *The superalloys*, Ed. C. T. Sims and W. C. Hagel, New York, Wiley, (1972), 373.
- (30) Guide to selection of superalloys, *Metal Progr.*, **108**(1975), 1, 112.
- (31) J. A. Petruska, et al. : *Materials Engineering Congr.*, Detroit, Mich., Oct., (1971).
- (32) J. E. Doherty, et al. : *J. Metals*, **23**(1971), No. 7, 38.
- (33) P. S. Kotval, et al. : *Met. Trans.*, **3**(1972), 453.
- (34) J. M. Dahl, et al. : *ibid.*, **4**(1973), 1087.
- (35) T. V. Svistunova and G. V. Estulin : *Stal*, **9**(1963), 725.
- (36) R. S. Cremisio : *I Eec. Furn. Steel Conf. Proc.*, **23**(1971), 19.
- (37) A. U. Seybolt : *Corrosion Sci.*, **11**(1971), 751.
- (38) P. Elliot and T. K. Ross : *Werkst. Korros.*, **72**(1971), 531.
- (39) T. J. Morrison, et al. : *Effects of minor elements on the weldability of high nickel alloys*, Welding Research Council, New York, (1969), 47.
- (40) S. T. Wlodek : *Trans. ASM*, **57**(1964), 110.
- (41) E. L. Raymond : *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 1451.
- (42) P. J. Pearcey and R. W. Smahey : *ibid.*, **239**(1967), 451.

- (43) V. Ramaswamy, *et al.* : J. Less-Common Metals, **27** (1972), 17.
(44) E. A. Fell : Metallurgia, **63** (1961), 157.
(45) M. J. Donachie and O. H. Kriege : J. Mat., **7** (1972), 269.
(46) H. E. Collins : Trans. ASM, **62** (1969), 82.
(47) H. E. Collins : Met. Trans., **6 A** (1975), 515.
(48) D. A. Woodford and D. F. Mowbray : Mater. Sci. Eng., **16** (1974), 5.
(49) H. J. Beattie and W. C. Hagel : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 277.
(50) R. L. Dreshfield : Trans. ASM, **61** (1968), 352.
(51) H. E. Collins and C. S. Eortovich : J. Mat., **4** (1969), 62.
(52) E. A. Fell, *et al.* : *Structural processes in creep*, The Iron and Steel Inst., London, (1961), 136.
(53) J. P. Stroup and L. A. Pugliese : Metal Progr., **93** (1968), 96.
(54) G. E. Wasielewski and R. A. Rapp : *The superalloys*, Ed. D. T. Sims and W. C. Hagel, Wiley, New York, (1972), 287.
(55) A. M. Beltran and D. A. Shores : *ibid.*, (1972), 317.
(56) S. J. Grisaffe : *ibid.*, (1972), 341.

トピックス

地熱発電の熱水とシリカ

大分県にある大岳地熱発電所(1万kW)は、昭和42年以来営業運転を続けているが、中性ないし微アルカリ性の食塩泉であるこの熱水中には、シリカがかなりの量含まれており(約500~800ppm)、地上に現われてからは、いろいろな所でその白い姿を見せて厄介者の代表になっている。しかもより深部からの熱水には更に多量のシリカが含まれている。最も深刻な問題は、蒸気とともに噴出した熱水を排出する途中の管壁に多量のシリカが付着し、短期間に管閉塞を起こしてしまうことである。いったん付着したシリカは断面がメノウ状で、化学的にも機械的にも除去が困難である。この管内スケールを見ると、もっとコンパクトにシリカを析出させて、むしろこれで人造メノウでも造ってみたいと思わせるほどである。このように困ったシリカでも熱水中の分析値が有効に利用できる面もある。もし地下で熱水が周囲のシリカを飽和していると仮定すれば、シリカを定量することによって溶解度曲線から逆に地下の熱水だまりの温度を推定することができる。たとえば、深さ350mのところでは222°C、600mの井戸で245°Cといった報告がある。

地熱熱水中のシリカイオンの形態を知るには、モリブデン酸を加えてシリコモリブデート生成の反応速度を比較する方法がある。すなわち、モノ珪酸だと1分以内に90%が発色する場合に、ジ珪酸では60%で、更に重合度が増すほど生成反応は遅くなる。しかし水溶液中での

シリケートイオンの形態は非常に流動的で、重合したりして変化しているので、安定させるためには適当な溶媒を使用しなければならない。

シリカが過飽和の状態になって地上へ出てどのように変化するかは非常に複雑なプロセスを経ていると思われるが、光散乱法によって生成していくシリカコロイドの濃度、粒径などについて検討した結果、次のような幾つかの事実が分かっている。高温泉水が地上へ出て約5分後からシリカコロイドの生成が始まり、約1時間続いた後飽和する。シリカの粒径は約0.3ミクロンに達し、それ以上時間がたってもほとんど変化せず粒径分布は小さい。しかもこの生成速度が大きいときに、前述の管壁へのシリカの付着性も著しい。熱水を50°C近くまで急冷すれば、その後のコロイド生成は極めて少ない。したがって、熱水を送る管の閉塞防止には滞留槽で1時間ほど時間をかせぎ、シリカの粒径を0.3ミクロン程度にした後排水すれば管壁への付着防止には効果がある。しかし同一の井戸でも日によってコロイドの生成量は変化するし、まして違う井戸では異なった性質も見られる。

現在の発電には蒸気エネルギーだけが利用されているので、熱水の割合の多いのは余り歓迎されないが将来は当然熱水からの発電も可能であろうし、厄介者のシリカも微量は存在した方が材料の腐食抑制剤としての威力を発揮するだろう。また、過飽和シリカの大部分からは人造メノウを造り、その上、珍しい元素でも回収できれば、よい地上への贈物となるかもしれない。

(九州大学工学部 柳ヶ瀬 勉)