Ni 基および Ti 基合金の設計と開発

山 崎 道 夫*

1. は じ め に

本稿では材料関係の2つの国家プロジェクトについて説明する。第1のプロジェクトは「高効率ガスタービン」、第2は「高性能結晶制御合金」である。前者では、2種類のNi基超耐熱合金に関する研究が昭和53年度から59年度にかけて行われた。後者では、3種類のNi基合金と1種類のTi合金に関する研究が、昭和56年度から63年度にかけて行われた。両プロジェクト共、通商産業省の工業技術院が主催したものである。

第1のプロジェクトでは、ガスタービンの最高温度の部材である動翼と静翼用のNi基普通鑄造合金の研究とそれを用いた空冷動翼と空冷静翼の製造研究が行われた。更にこのプロジェクトでは、Ni基一方凝固柱状晶合金とそれを用いた一方凝固柱状晶空冷動翼の製造研究が行われた。

第2のプロジェクトでは、同じくガスタービンおよびジェットエンジンの動翼用として、更に高性能なNi基単結晶合金とNi基粒子分散強化合金の開発と開発合金を用いたタービン翼の製造研究が行われた。また、ガスタービンやジェットエンジンのタービンディスクの製造を目指してNi基の超塑性合金とプロセスの研究、およびガスタービンのコンプレッサのディスクの製造を目指して、超塑性強力Ti合金の開発とプロセスの研究が行われた。

「高効率ガスタービン」における、合金開発および関連技術の開発には「高効率ガスタービン技術研究開発組合」(既に解散)のメンバーとして民間会社4社(大同特殊鋼、三菱金属、日立金属、石川島播磨重工)、協力会社(小松ハウメット)および国立研究所として金属材料技術研究所が関与した。

「高性能結晶制御合金」では「次世代金属・複合材料研究開発協会」のメンバーとしての7社(大同特殊鋼、石川島播磨重工、日立製作所、日立金属、神戸製鋼所、住友電気工業、三菱金属)および国立研として、機械技術研究所、名古屋工業技術試験所、および金属材料技術研究所が参画した。

両プロジェクト共、金属材料技術研究所が合金設計により新合金を提案し、これを受けて民間各社がプロセスの研究を行った。機械技術研究所は超塑性の基礎的な研究等を行い、名古屋工業技術試験所は鑄型と中子の研究を行った。なお、民間各社の研究については、具体的な社名を挙げないで紹介する。

2. 合 金 の 概 要

強力なNi基超耐熱合金は γ 相から γ' 相が多量に析出するタイプのものが主流となっている。 γ 相はfcc、 γ' 相は規則化したfccであり、前者から後者が整合析出していると高温強度が増大することが知られている。 γ' 相が多い合金では γ' と γ との共晶が生じることもある。 γ 相はNiに各種の元素が固溶したもので、 γ' 相は Ni_3Al に各種の元素が固溶したものである。

γ' 相の量が20から30%程度までの合金はインゴットから鍛造することが出来る。 γ' 相の量がこれより多くなるとインゴットからの鍛造は困難となり、鑄造か粉末冶金的な手法が用いられる。上述のプロジェクトではこのような手法による研究が行われた。

Ti合金はhcpの α 相とbccの β 相からなり α 相の多い合金、 β 相の多い合金および両相がほぼ同量から成る合金に分類される。上記のプロジェクトでは、超塑性加工を製造プロセスとして採用したので、それに適したものととして、 α 相と β 相がほぼ同量の合金の開発を行った。

3. 合金設計手法の概要

金属材料技術研究所の筆者とそのグループは、互いに平衡する2相の組成を計算し、相の容積%を与え、それを元に合金の特性を推定することより成る、電算機援用合金設計法を、Ni基合金⁽¹⁾⁽²⁾およびTi合金⁽³⁾⁻⁽⁵⁾に

* 金属材料技術研究所材料設計研究部長
Design and Development of Ni-base and Ti-base Alloys; Michio Yamazaki (National Research Institute for Metals, Tokyo)

Keywords: *nickel-base superalloy, titanium alloy, alloy design, directionally solidified alloy, single crystal alloy, oxide dispersion strengthened alloy, superplasticity, gas turbine blade*

1989年8月21日受理

について開発してきた。これらを用いて、上記の2つのプロジェクトで新合金組成の提案を行って来た。その手法の概要を Ni 合金と Ti 合金に共通する形で述べると下記の(1)-(5)のようになる。なお、かつこの前の相の名称は Ni 基の、かつこの中のそれは Ti 合金の相を示している。

(1) 電算機の中に、 $\gamma'(\beta)$ 相の任意の組成を仮定する。任意とはいっても、その $\gamma'(\beta)$ 相の組成は、 $\gamma(\alpha)$ 相と平衡し得ること、およびそれらは総合的な固溶限を超えていないという制限条件が必要である。

(2) 各元素の $\gamma'(\beta)$ 相と $\gamma(\alpha)$ 相への分配比を用いて、上記の $\gamma'(\beta)$ 相の組成から、それらと平衡する、 $\gamma(\alpha)$ 相の組成を計算する。なお、我々の手法の1つの特徴として、各元素の分配比は定数ではなく、 $\gamma'(\beta)$ 相の組成の関数となっている。

(3) 上の $\gamma(\alpha)$ 相から有害相である $\sigma(\alpha_2)$ 相が析出するかどうかチェックする。

(4) 以上の制限条件を満たす γ' と $\gamma(\beta+\alpha)$ 相の幾つかのベヤについて、相の組成を変えずに、種々の $\gamma'(\beta)$ 相の容積率を持つ合金を合成することができる。

(5) 格子定数、比重、積層欠陥エネルギー、融点、原料費等の他、重回帰分析によるクリーブ破断寿命、高温硫化腐食速度等(Ni 合金)、引張り強さ等(Ti 合金)の推定により合金選定を行う。

上記の合金設計手法について、いくつかのコメントを述べる。

Ni 合金について、初期の version⁽¹⁾では、25種類程度の合金に関する、抽出と湿式化学分析による、 γ と γ' 相の組成(文献値)を用いたが、処理条件の不統一などによる、分析誤差が多いようであった。そこで、処理条件を統一した、粗大化した γ' と γ を含む試験片について、EPMA による各相の分析を行い、データを集積した。これを用いて改良を行い、新しい version⁽²⁾を得た。

Ti 合金では、基礎データとして2元状態図を用いる方法(A 法と呼ぶ)⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、および α 相と β 相の EPMA による分析値を用いる方法(B 法)⁽⁵⁾がある。

$\gamma'(\beta)$ 相単相域と $\gamma'+\gamma(\beta+\alpha)$ 2相域との境界を示す多次元の面を $\gamma'(\beta)$ 面と称しているが、上記データからこれらの面を表す実験式を作成し、この面上の色々な点に $\gamma'(\beta)$ 相の組成を設定することにより、上の(1)の前半の条件を満たしている。

Ni 合金に於ける σ 相生成傾向の評価には従来の PHACOMP 法を用いている。湯川ら⁽⁶⁾は新しい Md PHACOMP を提唱している。PHACOMP は計算された γ 相の組成について行うもので、その計算にまだ不確かさがあるので、精度のマッチングの点から従来の PHACOMP でことが足りているようである。しかし、我々も Md PHACOMP を利用することを考えている。

上の(3)で、Ti 合金について α_2 相の生成を抑えると記したが、この相は延性を下げるが強化相としても利用できる。最近はこの相も含む合金を設計している。

(5)で、特性推定に重回帰分析を用いると述べた。積層欠陥エネルギーとか耐食性などは合金の単純な組成の関数として回帰した。クリーブ破断寿命の場合は、 γ' 組成、 γ' 量、および(単結晶の場合) γ' 相と γ 相の格子定数の差(ミスマッチ)を従属変数とした。これは、クリーブの様な組織敏感性の特性に対してはなるべく組織を代表するパラメータを導入すべきであるという考えに立脚している。

Ti 合金でも引張強さや超塑性特性に対し、同様の考えによる回帰を行っている。

相の平衡組成を求めるため、熱力学的なモデル等による計算も試みている。材料設計に直接用いるまでに至っていないが、研究は続行されている。以下はその概要である。

Ti 合金については、先ず、侵入型に固溶する酸素の影響を考えずに、Hillert ら⁽⁷⁾による準正則溶体モデルを多元系の α 相と β 相の平衡計算に適用した⁽⁵⁾。各純元素の自由エネルギーと2元系に関する相互作用パラメータについては主として文献値を用い、文献値のないものは、2元状態図から求めた。V-Sn 等の5種の2元系については、データもなく2元系に α 相と β 相が存在しないのでパラメータをゼロとしている。この方法をC法と呼ぶと、上記のAおよびB法より精度が良い。

Ti 合金については、副格子も考慮にいれて、酸素も合金元素に取入れたモデルで計算を試みている。 α 相と α_2 相の平衡についても同様のモデルで計算している。

榎本らはクラスター変分法を用いて γ 相と γ' 相の平衡組成の計算を行った⁽⁸⁾。まだ3元系までの計算であるが、かなり良い結果が得られている。

4. Ni 基普通鋳造合金

一方向凝固柱状晶合金および単結晶合金と対比して、多結晶に凝固させる合金を普通鋳造合金という。高温では粒界が弱いので粒界強化が重要であり、そのため炭化物の粒界への生成とBの添加が行われるが、その効果は十分でない。なお、使用温度で50%程度の γ' 相を含む合金でも、初晶は γ 相であり、ここでいう粒界は原則としてこの初晶の γ 相の境界であるが、そこに炭化物や共晶的に生じる γ' 相が存在することが多い。合金の高温耐硫化腐食性を向上させようとしてCrの含有量を増大させると必然的にクリーブ破断強度が減少する。このような制約の下で種々研究の結果、同一の耐食性で比較して、開発合金は既存合金よりクリーブ破断強度が多少向上している⁽⁹⁾。しかし、粒界強化の有効な手段が

見いだされないので普通鋳造合金のクリープ破断強度の大幅な向上は困難であると考えられる。

A 社はメルティングストックの製造研究を担当した。メルティングストックとは成分が厳密に制御されかつ不純物が非常に低い小型のインゴットで、これから必要量を切り取って急速な再溶解により精密鋳造を行うものである。カルシャ・ルツボの使用、溶製パターンの検討などにより、O, N が10 ppm 以下で成分変動の少ないメル

ティングストックが得られた。なお、A 社は一方向凝固合金および単結晶合金用のメルティングストックの製造研究も担当した。

空冷動・静翼の製造研究は B, C および D 社が分担した。健全な精鋳品の製造には様々なノウハウが必要である。特に、等方的な結晶組織にするのに苦労した。

なお、表 1 に開発合金も含めて代表的な Ni 基の合金の組成を、表 2 にそれらの耐用温度を示す。

表 1 超耐熱合金の組成(質量%)。

No.	合金	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Fe	C	B	Zr	その他
1	16-25-6	25.0	16.0	—	6.0	—	—	—	—	—	残	[0.08]	—	—	0.15N
2	A286	26.0	15.0	—	1.25	—	—	—	0.2	2.15	残	0.05	0.003	—	0.3V
3	Hastelloy X	残	21.8	[2.5]	9.0	0.6	—	—	—	—	18.5	[0.15]	—	—	—
4	U500	残	19.0	18.0	4.0	—	—	—	3.0	3.0	[0.5]	0.08	0.005	—	—
5	Mar-M247	残	8.4	10.0	0.7	10.0	3.05	—	5.5	1.05	—	0.15	0.015	0.05	1.4Hf
6	Mar-M247(DS)	残	8.0	9.5	—	9.5	3.0	—	5.6	0.8	—	0.07	0.015	0.015	1.4Hf
7	PWA 1480	残	10.0	5.0	—	4.0	12.0	—	5.0	1.5	—	—	—	—	—
8	AF 115	残	10.5	15.0	2.8	6.0	—	1.8	3.9	3.9	—	0.15	0.02	0.05	2.1Hf
9	TD-Nickel	残	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0ThO ₂
10	MA 6000	残	15.0	—	2.0	4.0	2.0	—	4.5	2.5	—	0.05	0.01	0.15	1.1Y ₂ O ₃
11	HA 188	22.0	22.0	残	—	14.0	—	—	—	—	—	0.08	—	—	0.08La
12	S-816	22.0	22.0	残	4.0	4.0	—	4.0	—	—	—	0.38	—	—	—
13	X-40	10.0	25.0	残	—	7.5	—	—	—	—	1.5	0.5	—	—	—
14	TM-321	残	8.1	8.2	—	12.6	4.7	—	5.0	0.8	—	0.11	0.01	0.05	0.9Hf
15	TMD-5	残	5.8	9.5	—	13.7	3.3	—	4.6	0.9	—	0.07	0.015	0.015	1.4Hf
16	TMS-12	残	6.6	—	—	12.8	7.7	—	5.2	—	—	—	—	—	—
17	TMO-2	残	5.9	9.7	2.0	12.4	4.7	—	4.2	0.8	—	0.05	0.01	0.05	1.1Y ₂ O ₃

(No. 14以降は本稿で説明する 2 つのプロジェクトでの開発合金)

[] 内は最大値

表 2 表 1 の超耐熱合金の耐用温度(137.3 MPa で3.6 Ms の破断寿命を示す温度)。

No.	ベース	強化の型式	製 法	合 金	耐用温度 (K)
1	Fe 基	固 溶 強 化 型	鍛 造	16-25-6	988
2	"	析 出 強 化 型	"	A-286	1016
3	Ni 基	固 溶 強 化 型	"	Hastelloy X	993
4	"	析 出 強 化 型	"	U500	1113
5	"	"	(普通)精密鋳造	Mar-M247	1230
6	"	"	一 方 向 凝 固	Mar-M247DS	1254
7	"	"	単 結 晶	PWA1480 ^①	1283
8	"	"	ア ト マ イ ズ ^②	AF115	1193 ^③
9	"	分 散 強 化 型	共 沈 法 + 押 出 し	TD Nickel	1038
10	"	{ 分 散 強 化 + 析 出 強 化 型	{ 機械的合金化 + 押出し + 一方向再結晶	MA6000	1341
11	Co 基	固 溶 強 化 型	鍛 造	HA188	1056
12	"	析 出 強 化 型	"	S-816	1083
13	"	"	(普通)精密鋳造	X40	1103
14	Ni 基	析 出 強 化 型	"	TM-321	1246
15	"	"	一 方 向 凝 固	TMD-5	1273
16	"	"	単 結 晶	TMS-12	1323
17	"	{ 分 散 強 化 + 析 出 強 化 型	{ 機械的合金化 + 押出し + 焼鈍	TMO-2	1396
17'	"	"	{ 機械的合金化 + 押出し + 一方向再結晶	"	1443 1398 (比重補正)

① Alloy 454 ともいう。② アトマイズ + HIP, またはアトマイズ + 押出し + 超塑性加工。

③ 大幅な外挿値 (No. 14以降は本稿で説明する 2 つのプロジェクトでの開発合金)。

5. Ni 基一方向凝固柱状晶合金

合金の融点以上に加熱された鋳型に溶融合金を注入し下方から徐々に凝固させてタービン動翼を製造すると、円心力の結晶界面に垂直な成分がほとんどなくなり粒界割れ(柱状晶と柱状晶の界面であるから粒界割れでなく結晶界面割れというべきであろうが、普通このようにいわれるようである)が生じ難くなる。ただし、次のような問題点がある。中子を用いて空冷翼を製造するとき、凝固後の冷却中に、鋳造品の中に取り残された中子から周囲の鋳造品に応力に加わり、縦方向に長い結晶界面割れが生じる傾向がある。この割れは γ' 相の量が多いと生じ易くなる。表1と2のTMD-5という合金はこの割れが生じない範囲で十分に γ' 相量を高くし、W等の強化元素も高く設計した合金である⁽¹⁰⁾。

E社が一方向凝固空冷動翼の製造研究を担当した。E社は上述の縦割れの発生の評価法等の考案によりTMD-5の開発に貢献すると共に強度の方向依存性を評価した⁽¹¹⁾。

なお、TMD-5の空冷動翼は、高効率ガスタービン技術研究組合による試作ガスタービンに組み込まれ高温回転試験に供され良好な結果を得た。

6. Ni 基単結晶合金

一方向凝固柱状晶合金のプロセスにおいて、その凝固の進行の初めの過程に制限回路と称する細い曲がった部分を設け何本かの柱状晶の中から1本のみを選び出して、更にそれを上方に成長させる過程で横方向にも広げて単結晶の品物を製造する。上記2プロセスと同様、鋳型の中に中子を置くことにより、中空の空冷翼も製造される。

上述のように、一方向凝固柱状晶合金には、その製造時に割れを生じる傾向があり、合金開発上の制約が多い。また、粒界強化元素である炭素等の存在のため、溶体化温度の上昇も制限される。つまり、炭化物を含む溶融物が生成し易い。そこで、粒界を含まない単結晶にすると、以上のような組成上の制約がなくなり、強力な合金が開発し易くなる。この他、一方向凝固柱状晶合金のタービン翼では、使用中の熱応力による、縦方向の粒界に沿う熱疲れ割れが生じる可能性があるが、単結晶翼ではこの心配はない。かつてPWA社が単結晶翼を開発した動機はむしろこの点にあったとされているが、今日では合金組成の制約が減少する点に重きが置かれている。

次世代制度における目標は、

1313 K, 137.3 MPa におけるクリープ破断寿命：
3.6 Ms(1000 h)以上、

同条件における破断伸び：10%以上

であった。目標は達成された⁽²⁾。

目標を達成した合金の一つが表1と2に示した、TMS-12であるが、この例の様にWとTaを主な強化元素としている。プロジェクト終了後ではあるが、比重の低下を目的として、Wを減らし、Moを増大した合金の設計も行っている。

1250 K程度以上の試験温度でRaftingという組織変化が起こる。これは、析出した γ' 相の粒子が応力の影響で応力軸に垂直に成長合体して板状となる現象である。この組織はその後のクリープ変形を抑制する効果を有する。この組織変化は γ' 相と γ 相の格子定数の差(ミスマッチ)の影響を微妙に受けるので我々の合金設計ではこのミスマッチの値を制御している。

以降、金属材料技術研究所の分担以外の内容は、主として、高性能結晶制御合金プロジェクトのシンポジウムの予稿集⁽¹²⁾を参照して説明する(単結晶以外も)。

空冷翼を製造するための中子の研究は名古屋工業技術試験所が担当した。中子は高温の溶湯に1.8 ks(30 min)程度晒されるので高温強度が高くなければならないと同時に、凝固後に高温のアルカリ溶液で除去されなければならない。このため、fused silicaを基本成分とし、その粒度を適切に制御し、結晶化したセラミックを適当に配合し、かつ焼成パターンの工夫等により良好な中子材を開発した。なお、実際の製造はE社が担当した。

E社とF社が単結晶中空翼の製造研究を担当した。メルティングストックの再溶解にプラズマスカル溶解を適用したり(コンタミネーション低減のため)、鋳型内の未凝固部の対流を抑制するため磁場を与えたり(この効果はなかった)、鋳型の温度勾配を大きくするため鋳型加熱炉の下方に補助ヒーターを設けたりするなど、色々の試みがなされた。また、凝固シミュレーション・モデルにより、凝固途中の固液界面の凹凸の形状の解析が行われた。この界面が凹になっていると、形状の不規則部で新しい結晶が生成し単結晶にならなくなる。モデルによりこれを防止する条件の探索が行われた。

関係機関の努力により、開発合金と開発中子を用いて、良好な中空単結晶タービン翼(長さ約90 mm)の試作に成功した。

7. 超塑性 Ni 基合金

ガスタービンのディスクのような大型で複雑な形状物を高 γ' 相の合金で製造するのに超塑性鍛造が有望視されている。合金粉をHIPしたプリフォームか、HIP材かあるいは粉末を押出したプリフォームを用いる。後者の押出しプロセスを適用すれば、超塑性に適した十分に微細な結晶粒のプリフォームが得られるが、巨大な押出

し装置が必要となり経済的でない。そこで、本プロジェクトでは HIP のみでブリフォームを作り超塑性鍛造する研究を行った。

本プロジェクトでは、超塑性加工が出来ると同時に、加工後の引張り強さとして、1033 K において 1569 MPa 以上、そのときの伸びが 20% 以上(超塑性伸びでない)を達成するのが目標となっていた。この目標は達成されなかった(超塑性特性は得られた)。もっとも、この強度目標は過大であったと考えられている。

金属材料技術研究所が担当した合金設計の一例を述べる。P/M 用の Ni 基合金の一つである Rene 95 という合金の組成から、その中に存在するであろう γ' と γ 相の組成を計算し、それを基に γ' と γ 相の組成を変えずそれらの体積比率のみを色々に変えた一連の合金を設計した。元の合金より γ' が多い組成で、超塑性伸びが大きくなり、かつ流動応力が小さくなった。この合金を TMP-3 と称する(6.9Co, 10.8Cr, 3.1Mo, 3.4W, 3.9Al, 2.8Ti, 0.05Zr, 0.07C, 0.01B, 質量%)。

2 種の粉造り法が試みられた。すなわち、高速で回転する円盤上に溶湯を落とし、同時に液体ヘリウムを流して急冷する方法(A 社)および Ar ガス噴霧法(G 社)である。回転円盤法は、超塑性加工が押出し加工なしで可能になるような細粒粉末の製造には不向きであるようである。

G 社は、TMP-3 合金のガス噴霧粉を用いて、HIP のみによるブリフォームから直径 400 mm のディスクの超塑性鍛造に成功した。また、この際、均一な変形を与えるためのブリフォームの形状を求めるため有限要素法が適用された。

アトリッター(強制攪拌型の強力ボールミル)で粉末に歪を与え、粉末内に再結晶を生起させて微細化し、HIP で固化後の超塑性特性を向上させることを試みた(H 社)。超塑性は向上するが超塑性加工後の特性が低下する傾向が認められた。アトリッター処理に十分な注意を払い不純物の混入を低下させることによりこの点も改良された。

機械技術研究所は、新しい超塑性鍛造法の研究および恒温鍛造のための型材料の研究等を行った。ブリフォームを炭素鋼のシースに入れて保温の向上と酸化の防止を行いながら超塑性加工温度(1323 K)に加熱しておく。一方、型は Ni 基の合金を用いて作製し、873 K に加熱しておく。このようにして、Ni 基の合金を大気中で超塑性鍛造を行うことが可能である。なお、通常は Mo 合金の型を用いて、不活性雰囲気中で鍛造が行われる。

8. 粒子分散強化 Ni 基合金

$\gamma+\gamma'$ 型の合金に酸化物を分散させると、更に強力な超耐熱合金が得られることは当然考えられたが、プロセ

ス的にこのような合金を造るのが困難であった。Benjamin は、機械的合金化法でこの点を解決した⁽¹³⁾。すなわち、軟らかい純金属粉と脆い合金粉を原料とし、強力なボールミルで粉碎と圧着を繰り返し、ほぼ均一な組成物の粒を得る。この際、粒子分散強化合金の製造のためには、原料粉の中に分散すべき酸化物の微粒粉(数十 nm のイットリヤ)を予め配合して置く。この酸化物粉は合金化された粒子の中に分散されている。ボールミルから得られる粒状粉を缶に入れ、1350 K 程度の温度で押出しを行い、一体化すると共に大きな加工歪を与える。次に、帯域焼鈍により一方向再結晶させ、 γ 相の結晶粒を伸長させる必要がある(単純な静的な焼鈍でも結晶粒が伸長することがあるが、その程度が不十分である)。このように結晶粒を伸長させるのは、粒子分散合金では、分散粒子は結晶粒内を強化するが粒界強化には余り役立たないので、一方向凝固柱状晶と同様に粒界割れは粒界に垂直な応力成分をほとんどゼロにすることで防止する必要があるからである。この一方向再結晶処理はかなり微妙な処理で、十分にプロセスを制御する必要がある。

次にプロジェクトで行われた研究の概要を述べる。目標は、1323 K, 157 MPa でクリープ破断寿命が 3.6 Ms (1000 h) 以上、破断伸び 5 % 以上であった。金属材料技術研究所は、以前に開発した最強の普通鑄造合金の一つをベースにして、前述の合金設計手法を用いて TMO-2 と称する合金(表 1)を得た⁽¹⁴⁾。この合金は目標を遥かに上回る寿命(12.6 Ms (3500 h))を示すが、伸びは 4 % 程度であった。この TMO-2 と比較すべき合金は MA6000 で、この組成も表 1 に示してある。表 2 に示したように開発合金の耐用温度はかなり向上している。粒子分散強化合金は中間温度(1000 K 付近)での強度が単結晶合金と比較して劣るので、この点を改良すべく TMO-2 合金より γ' 相の多い合金を設計し TMO-7 や TMO-20 等の合金を得た⁽¹⁵⁾。

開発合金 TMO-2 を用いてプロセスの研究が行われた。

H 社は機械的合金化処理とそれに次ぐ押出しを担当した。機械的合金化法はかなり微妙な処理で、また、押出しの条件もその後の再結晶特性に大きな影響を与える。このため、研究の初期にはクリープ破断寿命に大きなバラツキが見られた。すなわち、プロセスが不具合で、帯域焼鈍できれいな一方向再結晶が生じないと、クリープ破断寿命は極端に短く、組織が良ければ数 10 Ms(何千時間)ももつような合金がクリープ試験の荷重を全部かけないうちに破断してしまう程である。

押し出された棒をそのまま帯域焼鈍により一方向再結晶させて、その後タービンプレードに機械加工することもあるが、そのためには太い押出し棒が必要であるし、機械加工も容易でない。そこで、押出し棒を、帯

域焼鈍前に、恒温鍛造してタービンブレードに近い形状物とするのがよい。空冷翼を作るため、翼を二つ割りにしたような片割れ翼に鍛造し、これを接合するプロセスを試みた。

押出し材の恒温鍛造は G 社が担当した。この種の合金の押出し材はピッカースで 800 程度あり恒温鍛造で形状を与えること自体かなり困難であるが、その上に問題となるのは、鍛造により、一方向再結晶し難くなることである。なるべく低温で速い加工を行い、押出し材の加工歪を減少させないことが必要である。この条件は複雑な形状を付与するという観点からは厳しい条件である。研究の結果、余り形状の複雑なもの(断面積の変化の大きいもの)はなかなか良好な鍛造を行うことが出来なかった(形状の点でなく、再結晶性の点が問題であり、前述のように再結晶性が悪いと強度特性が全く出ない)。ある程度の機械加工の導入とブラットフォームの様な部分は後から組合わせる等の工夫が必要であらう。

E 社は帯域焼鈍による一方向再結晶処理を担当した。帯域焼鈍は、1 ターンの誘導加熱コイルの中を品物を通して行う。単純な丸棒を帯域焼鈍するのは比較的簡単であるが、複雑な形状物において、均一な大きな温度勾配を得ることは困難である。そこで、E 社は、複雑な鍛造物を、すっぽりと包み込むことが出来る空洞を持つ二つ割りの型のようなものをつくり、その中に鍛造物を入れた後は、その外形が単純な丸棒になるようにすることにより、帯域焼鈍を行う手法を開発した。内部に隙間がないようにすると、良好な一方向再結晶組織が得られた。

二つ割り型のタービン翼は接着して一体とする必要がある。E 社はいくつかの方法を試みたが結果は余り思わしくなかった。分散粒子がかなり接合に悪影響を与えるようである。

以上のように、 γ' 相を多量に含む Ni 基の粒子分散強化合金は非常に強力な超耐熱合金であるが、まだ解決すべき問題点があり、世界的にみてもまだ実用化されていない。

9. 超塑性強力 Ti 合金

ジェットエンジンのコンプレッサのディスクは複雑な形状をしており、Ti 合金でそれを製造するには、多くの労力を要し歩留りも悪い。そこで、超塑性加工性のよい、比強度の大きい Ti 合金が必要となる。

我々の目標は、573 K における比強度が $27.46 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m/kg}$ ($\text{Pa}/(\text{kg/m}^3)$) 以上、その時の伸びが 10% 以上ということであった。

先に説明した手法により、973 K から 1173 K で平衡関係にある α 相と β 相の組成を計算し相の容積率を与えて合金組成を決めるのが基本的な操作である。初期に

は 1173 K で両相の容積比が 1:1 になるような合金を試作した。この温度を設計温度と呼ぶこととする。この設計温度を超塑性加工試験温度としかつ溶体化温度とすることを標準とした。なお、相の容積比を 1:1 とした理由は、2 相合金で特に相の量比が 1:1 に近いものが超塑性特性に優れていることが知られているからである。

Ti 合金の強度に関しては、複数の β 安定化元素を複合添加した方が強度が向上するという報告⁽¹⁶⁾があるので、Ti-Al-Sn-Zr-V-Mo-Cr-Fe の 8 元系合金を扱った。

研究の結果、相の量比を 1:1 とする温度(設計温度)を 1173 K から 1123 K とすると超塑性特性も 573 K における強度も向上することがわかった(設計温度を下げると、 β 相中の β 形成元素の濃度が増加し、また α 相においても、後述の α 相の強度を表示するパラメータが増大する)。このようにして、プロジェクトにおける、提案合金として GT-33 という合金 (Ti-6.5Al-1.4V-1.4Sn-1.0Zr-2.9Mo-2.1Cr-1.7Fe, その他酸素 0.11, 質量%) を得た。この合金は良好な超塑性特性を示すと共に、573 K における目標の強度特性を十分に満たしている。

実験が進むにつれ、有用な回帰式が二つ得られた。すなわち、引張り強さについては⁽¹⁷⁾、 α 相の強さと β 相の強さから複合則で合金の強さを表現する。 α 相の強さは固溶元素と Ti との原子半径差(V 等の遷移金属元素の場合)および固溶元素による電気抵抗変化が影響するとし(Sasano らの成果⁽¹⁸⁾の多元系への拡張)、 β 相についてはその平均価電子数でその強さを表現した。

超塑性特性の目安となる m 値については、加工温度と α 相の容積フラクションのみで表現した⁽¹⁹⁾。

これらの結果等を参考にして、更に特性の改良された合金をいくつか開発した。

B 社は、上記の GT-33 合金を用いて下記のような超塑性加工による製造研究を行った。

Ti 合金の場合、小型の試験片段階では超塑性加工出来るブリフォームを溶解+鍛造法で作ることが可能ではある。しかし、高合金の大型インゴットでは、偏析がひどくなり強度が低下する(超塑性加工の有無に関係なく)といわれている。そこで、このプロジェクトでは、Ni 基合金と同様に粉末冶金手法を採用した。さらに、Ni 基の場合と同じ理由でブリフォームの製造に押出しを用いず、HIP で固化させることとした。

粉末製造にはプラズマビーム遠心アトマイズ法を採用した。VA およびプラズマ溶解で製造した直径 80 mm から 120 mm のビレットを垂直に周速約 70 m/s で回転させ上端面にプラズマアークを当て合金溶湯を生成させ遠心力により飛散させる。種々の製造条件の改良によりコンタミネーションの少ない微細な粉末が得られた。この粉末の HIP 材(押出しなし)は良好な超塑性を示し、直径 150 mm の翼付きのディスクおよび直径 400 mm のボス付きディスクの超塑性鍛造に成功した。鍛造後の特

性も目標を達成した。

10. お わ り に

10年以上にわたり行われて来た二つのプロジェクトにおける材料の研究が非常に多くの人々の努力により無事終了した。筆者は、合金設計を担当した金属材料技術研究所の責任者として、また材料開発全体の調整役の一人として、プロジェクト全体を俯瞰する形での原稿を書かせていただいたことをお断りするとともに、多くの関係者にお礼申し上げます。

プロジェクトの目標がすぐ商業化出来る材料を開発することではなかったが、蓄積された技術と知識は、日本のみでなく世界的観点からも、関連材料の発展に大きな貢献をすることは疑いない。

文 献

- (1) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, **65**(1979), 1059.
- (2) H. Harada, K. Ohno, T. Yamagata, T. Yokokawa and M. Yamazaki: *Superalloys 1988*, Ed. by S. Reichman, G. Maurer, S. Antrovich and C. Lund, The Metallurgical Society, (1988), 733.
- (3) H. Onodera, Y. Ro, T. Yamagata and M. Yamazaki: Proc. of 5th International Conf. on Titanium, Deutsche Gesellschaft Für Metallkunde e. V., (1984), 1883.
- (4) H. Onodera, K. Ohno, T. Yamagata and M. Yamazaki: Proc. of 6th International Conf. on Titanium, les éditions de physique, (1988), 1191.
- (5) H. Onodera, K. Ohno, T. Yamagata and M. Yamazaki: Trans. ISIJ, **28**(1988), 802.
- (6) 湯川夏夫: 例えば, 材料開発と材料設計学, 三島良績, 岩田修一編集, ソフトサイエンス社, (1985), 79.
- (7) M. Hillert and M. Waldenstrom: Scand. J. Met., **6**(1977), 211.
- (8) M. Enomoto and H. Harada: Met. Trans. A, **20**(1989), 649.
- (9) H. Harada, M. Yamazaki, Y. Koizumi, N. Sakuma, N. Furuya and H. Kamiya: Proc. of International Conf. on High Temperature Alloys for Gas Turbines, Held in Liege, Belgium, Oct. 1981, D. Reidel Publishing Co., 721.
- (10) M. Yamazaki: Proc. for 1983 Tokyo International Gas Turbine Congress, Gas Turbine Society of Japan, (1983), 757.
- (11) 太田芳雄, 服部 博, 中川幸也, 山崎道夫: 鉄と鋼, **75**(1989), 104.
- (12) 第6回次世代産業基盤技術シンポジウム, 金属・複合材料技術予稿集, 1989年3月23日, 24日, 於東商ホール, 主催・次世代金属複合材料研究開発協会および日本産業技術振興協会, 後援・通商産業省工業技術院.
- (13) J. S. Benjamin: Met. Trans., **1**(1970), 2943.
- (14) 川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫: 鉄と鋼, **75**(1989), 529.
- (15) 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫: 鉄と鋼, **75**(1989), 印刷中.
- (16) A. I. Khorev: Proc. of 3rd Int. Conf. on Titanium, J. C. Williams and A. F. Belov eds., AIME, (1976), 2111.
- (17) 小野寺秀博, 大野勝美, 山縣敏博, 山崎道夫: 鉄と鋼, **72**(1986), 284.
- (18) H. Sasano and H. Kimura: Proc. of 4th International Conf. on Titanium, AIME, (1980), 1147.
- (19) 小野寺秀博, 大野勝美, 山縣敏博, 大越恒雄, 山崎道夫: 鉄と鋼, **74**(1988), 123.

<新 刊 案 内>

Thermal Stress and Strain Generation in Heat Treatment

A. J. Fletcher 著

近年の機械工業では、ミクロンオーダー以上の精密加工が要求され、それに伴って熱処理による残留応力や歪みが大きな問題となり、それを克服するための精緻な制御が必要となってきた。従来、熱処理に伴う熱応力と熱歪みについては、経験的な要素も多かったが、近年コンピュータの進歩と相まって数値解析の手法が一段と進み、かなりの計算が行なわれるようになってきている。本書は、熱処理による温度分布、熱応力、熱歪みを計算するための手法、およびそれに必要な熱的、機械的そして組織に関するデータとを関連させて取り扱っている。主な内容は、(i)焼入れ時に生ずる熱応力と熱歪みの弾塑性学的取り扱い、(ii)有限要素法、(iii)組織と熱応力との関係、(iv)機械的および物理的性質、(v)熱処理時の温度分布の計算、(vi)棒材および板

材の熱応力の計算、(vii)表面硬化処理に伴う熱応力、(viii)応力の測定方法、(ix)粘性変形であり、基本的事項も含め丁寧に説明している。

熱応力、歪みに関する参考書はいくつか発刊されているが、本書のように弾塑性学と組織変化とを結びつけて定量的に解説した専門書は、数少ない様に思われる。対象合金は、普通鋼および低合金鋼が中心であるが、ステンレス鋼やアルミニウム合金も取り扱っており、その他の合金系に対しても本書は大変参考になると思われる。生産現場の熱処理技術者だけでなく、学生や専門家以外にも興味を持たれるように配慮されている。

(K. I.)

[B5判 246頁 1989年 £40.00 Elsevier Science Publishers Amsterdam]