

## 1. 金属材料の面白さ ー平衡状態図から考える材料ー

### 1.1 周期律表から見る平衡状態図

金属 (metals) 及び合金 (alloys) は、我々の身の回りをはじめ社会の様々な場面で使用されている。金属は、周期表中の元素の 4/5 を占める。これらはそれぞれ特徴的な物性を有する。多くの場合、その特徴の主要因は結晶構造 (crystal structure) に由来する。同族元素 (congener) は類似の物性を示すことはよく知られているが、金属においても同族元素の多くは同じ結晶構造を有する (同一温度、圧力下において)。

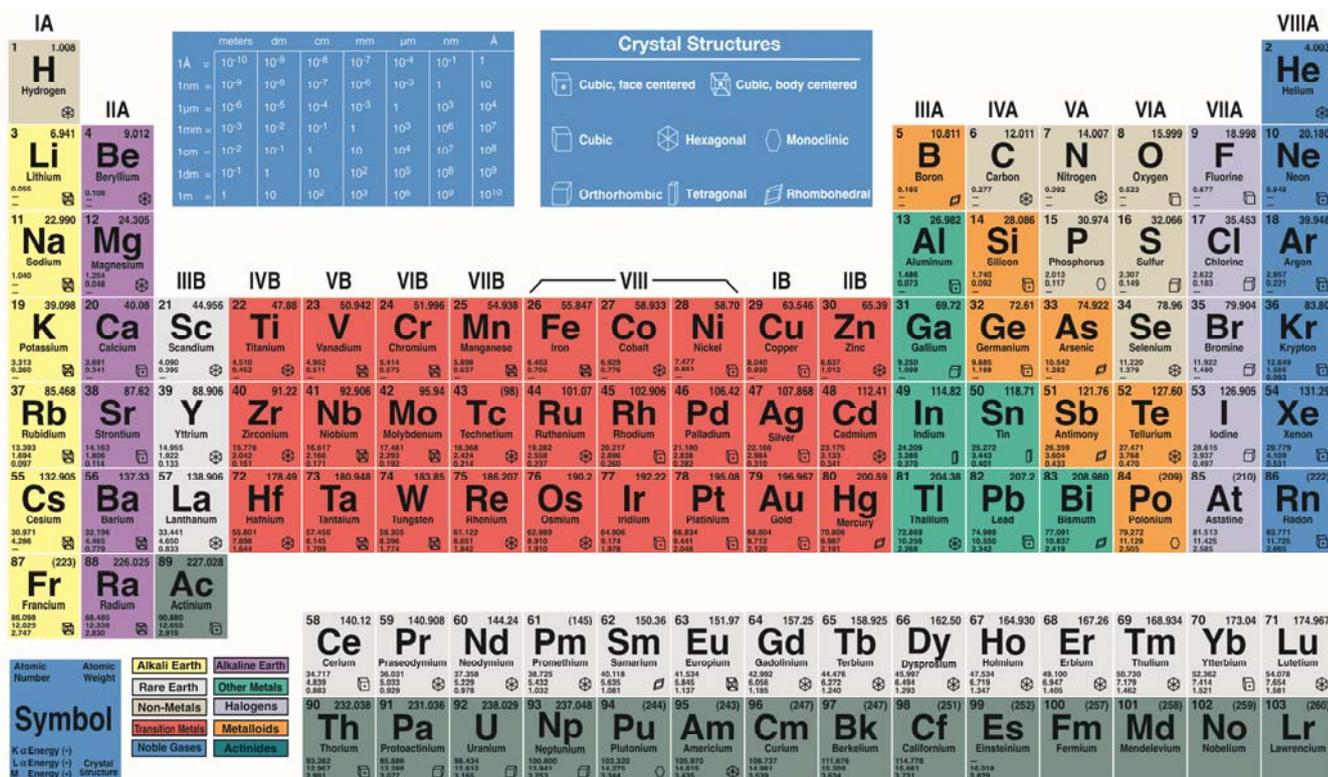


図 1.1 周期表ーPeriodic Table of Elements (www.edax.com から引用)

例えば、6B 族における同族元素である Cr と Mo は体心立方 (body-centered cubic: bcc) 構造を有し、8 族元素の Ni と Pd は面心立方 (face-centered cubic: fcc) 構造を有する。これらの 2 元系状態図 (binary phase diagram) を、図 1.2 に示す。これら 2 元系は、全率固溶型の状態図を示す。すなわち、固相線 (solidus line) 以下において Mo と Cr は bcc 構造を有した相を形成し、お互いに固溶する。このことは同じ同族元素である Ni-Pd 2 元系においても同様であり、Ni と Pd は fcc 構造を有する単一相を形成する。

一方、異族元素の 2 元系では多くの場合、複数の相を形成する (図 1.3)。Cr-Ni 2 元系において、Cr 濃度の高い bcc 相 (A2 相) と Ni 濃度の高い fcc 相 (A1 相) がそれぞれ単相領域を持ち、それらの中間において bcc 相と fcc 相の二相域が形成される。また、Mo-Pd 2 元系においても同様であるが、本 2 元

系では Mo-Pd の中間相として六方細密充填 (hexagonal closed-pack: hcp) 構造を有する MoPd 相が形成する。したがって、2 元系状態図のおおまかな特徴 (熱力学的な特徴) は、周期表から予想することができる。

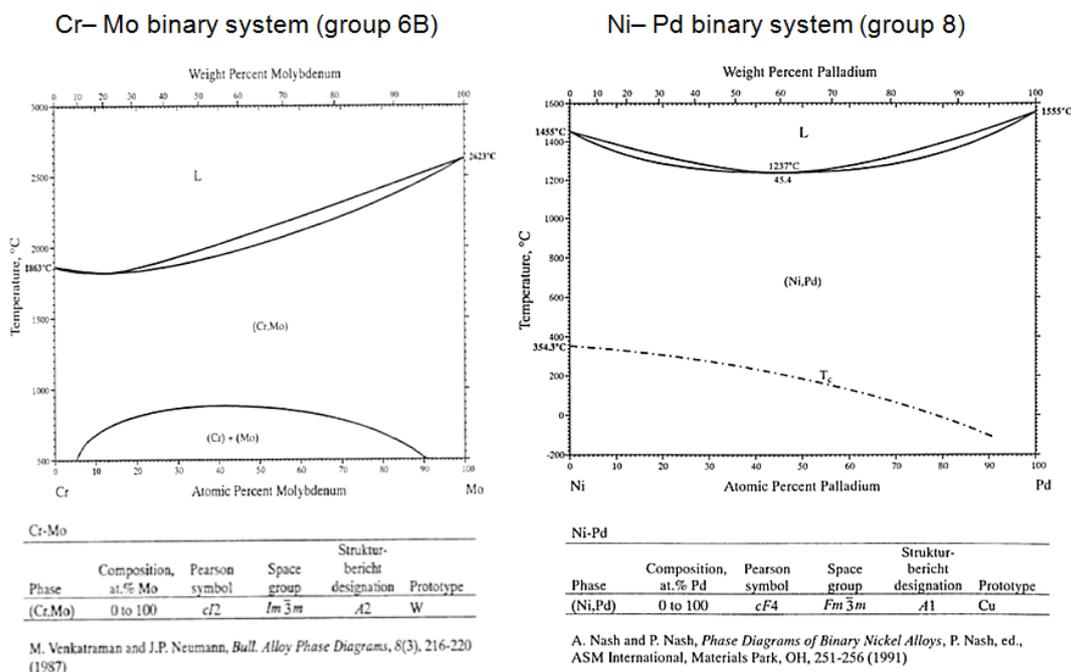


図 1.2 同族元素の 2 元系状態図の例 (Cr–Mo, Ni–Pd) [4]

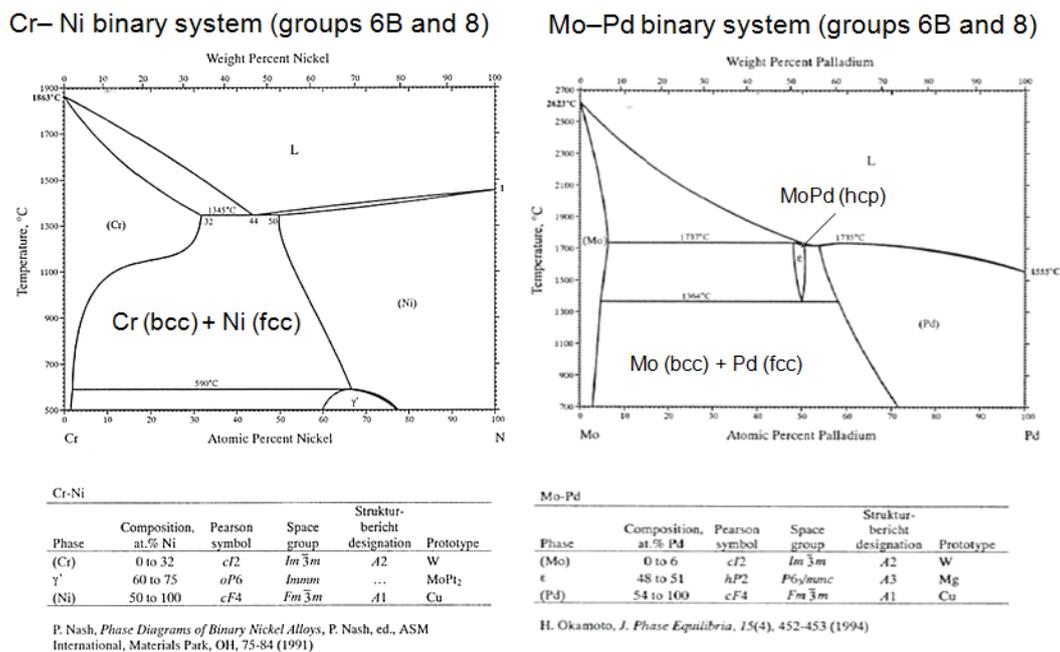


図 1.3 異族元素の 2 元系状態図の例 (Cr–Ni, Mo–Pd) [4]

しかし、これは必ずしもすべての金属に適用されるものではない。むしろ遷移金属元素（ $d$  軌道の自由電子を持つ金属元素）において主に認められる傾向である。アルカリ金属である Mg（ $3s$  軌道の最外殻電子）や 3 価の金属である Al 等（ $3s$  軌道、 $3p$  軌道の外殻電子を含む）はほとんどの場合、2 元系においても多数の金属間化合物（intermetallic compound）を形成する（図 1.4）。

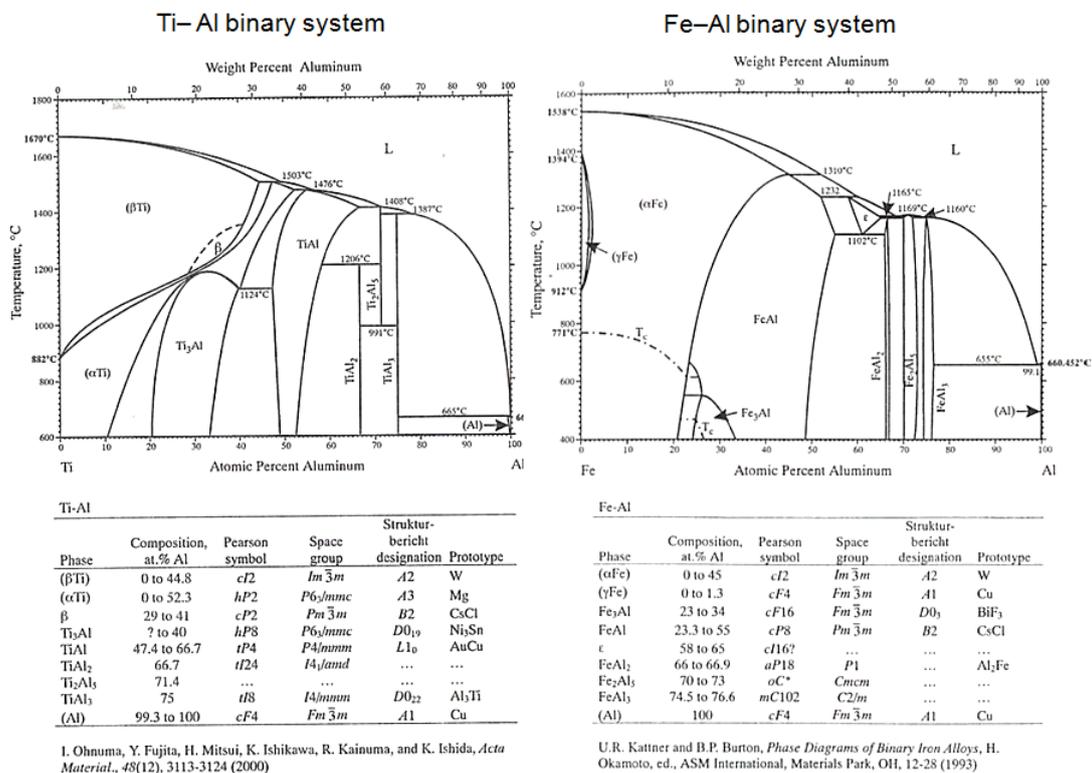


図 1.4 Ti-Al 及び Fe-Al 2 元系状態図 [4]

本講義で対象とする金属材料は、アルミニウム (Al) 合金、マグネシウム (Mg) 合金、チタン (Ti) 合金、銅 (Cu) 合金、ニッケル (Ni) 基合金である。原子番号の小さい Al や Mg は同族の合金元素を添加する場合は少ない (Mg-Ca 合金等が挙げられる)。一方、遷移金属元素である Ti, Cu 及び Ni の合金元素は多くの場合、遷移金属元素である。このような場合、金属組織に及ぼす合金元素の効果を予想するには、まず周期表から母合金と合金元素の関係を調べるのが良いと思われる。

## 1.2 異相平衡の基本則

平衡状態図の熱力学的意味を理解するためには、異相平衡のための共通接線則（2 元系において）を理解する必要がある。平衡状態図はある組成を持った合金における温度と相領域の関係を示す地図のような役割を果たすだけでなく、その熱力学的意味を理解すると、各相の有する自由エネルギー（平衡状態図の場合は圧力 1 atm を前提とした Gibbs の自由エネルギー）の相対的な関係が理解できる。これは、非平衡状態における相の変化（金属組織の変化）を理解することなどにも応用できるため、是非状態図

の物理的な意味を理解して欲しいと考える（とはいえ、講義をする高田も 100%理解しているとは到底言えないが...）.

まず簡単のために 1 成分系 (1 元素のみの系) を考える. I 相と II 相が平衡するためには, 両相の Gibbs の自由エネルギー  $G_A^I$  と  $G_A^{II}$  が交差して,  $G_A^I = G_A^{II}$  が成立することを意味する.

$$G_A^I = G_A^{II} \quad (1 \text{ 成分系の相平衡条件}) \quad (1.1)$$

したがって, 図 1.5(a) における 1 成分系では自由エネルギーの交点が平衡温度となる.

次に 2 成分系 (2 元素) を考える. A-B 2 元素の  $\alpha$  相と  $\beta$  相の平衡条件は, 化学ポテンシャル (chemical potential,  $\mu$ ) を用いて以下の条件で成立する.

$$\begin{aligned} \mu_A^\alpha &= \mu_A^\beta \\ \mu_B^\alpha &= \mu_B^\beta \end{aligned} \quad (1.2)$$

この式は,  $\alpha$  相における A 元素及び B 元素の化学ポテンシャル ( $\mu_A^\alpha, \mu_B^\alpha$ ) が  $\beta$  相のもの ( $\mu_A^\beta, \mu_B^\beta$ ) と等しい場合, 平衡が成立することを意味する. これを 2 成分系の組成-自由エネルギー上で表すと,  $\alpha$  相の自由エネルギー ( $G^\alpha$ ) と  $\beta$  相の自由エネルギー ( $G^\beta$ ) の曲線の共通接線の横軸接点が平衡組成に対応することを意味する (図 5(b)). この共通接線と縦軸の接点が  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$  (A 軸上)  $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$  (B 軸上) であるため, (1.2) 式を満たしていることがわかる. これを 2 元素における "共通接線則" と呼び, 本則を用いて 3 元素で平衡相を記述する場合は共通接面となる.

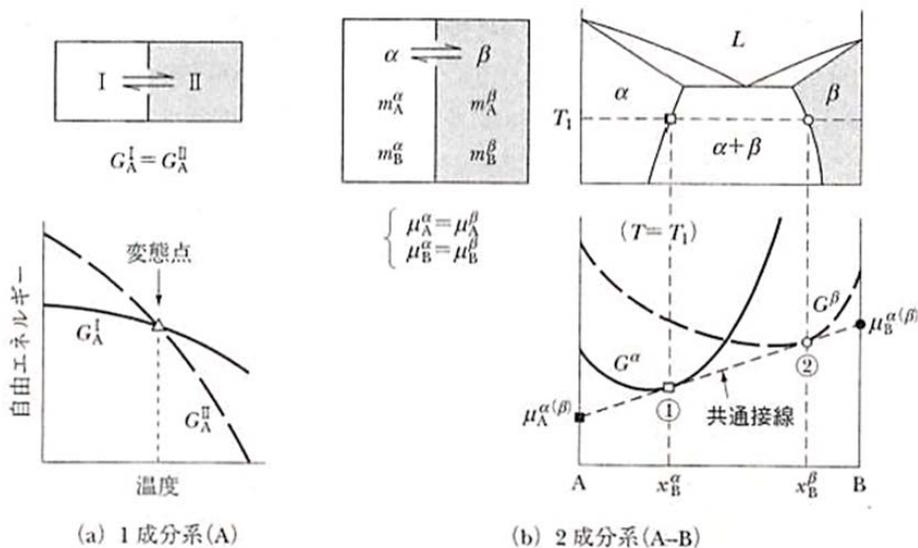


図 1.5 1 成分系と 2 成分系の異相平衡の条件: (a) 1 成分系 (A 元素) では I 相と II 相の自由エネルギー ( $G_A^I, G_A^{II}$ ) の交点が平衡温度, (b) 2 成分系 (A 元素と B 元素) では,  $\alpha$  相と  $\beta$  相の組成-自由エネルギー ( $G_\alpha, G_\beta$ ) の共通接点①②が平衡組成 [5].

上記のように状態図の相領域は、各相の組成－自由エネルギー曲線の共通接線を投影したものであることを理解すべきである。

### 1.3 異相平衡の基本則

相平衡の条件式 (1.2) は、多元系 (n 成分系) の多相平衡へ拡張できる。その場合、異相平衡が成立するためには、各成分の化学ポテンシャルが等しいことが必要である。そのため n 成分系 (A, B, C...の n 元素) において q 種の異なる相 (1, 2, 3...q) が平衡することを考えると、下記のように条件式の総数は  $n(q-1)$  である。

$$\begin{aligned}\mu^1_A &= \mu^2_A = \mu^3_A \dots \mu^q_A \\ \mu^1_B &= \mu^2_B = \mu^3_B \dots \mu^q_B \\ &\dots \\ \mu^1_n &= \mu^2_n = \mu^3_n \dots \mu^q_n\end{aligned}$$

また組成変数の総数は下記のように  $q(n-1)$  であるため、独立な組成変数  $fc$  は次式にて表される。

$$fc = q(n-1) - n(q-1) = n - q \quad (1.3)$$

相平衡は組成だけでなく、温度と圧力にも依存するため、独立変数  $f$  の総数は以下のようになる。

$$f = fc + 2 = n - q + 2 \quad (1.4)$$

実際の状態図において圧力は一定であるため、変数がひとつ減るため、次式の方が現実に即したものとなる。

$$f' = fc + 1 = n - q + 1 \quad (1.5)$$

これらの式を Gibbs の相律 (Gibbs phase rule) と呼び、 $f$  (または  $f'$ ) を自由度 (degree of freedom もしくは number of degree of freedom) と呼ぶ。自由度 = 0 の場合は不変系 (invariant system) と呼び、この場合、組成、温度、圧力一定条件しか存在しえない平衡状態であることを意味する。例えば、2 元系状態図 (図) の場合、共晶 (eutectic) 反応が発生する 3 相平衡 (液相 + 2 種の固相) は自由度 0 ( $f' = 2 - 3 + 1 = 0$ ) であるため、共晶温度及び共晶組成は不変でなければならない。そのため、2 元系における共晶反応が起こる温度及び組成は点で示される。

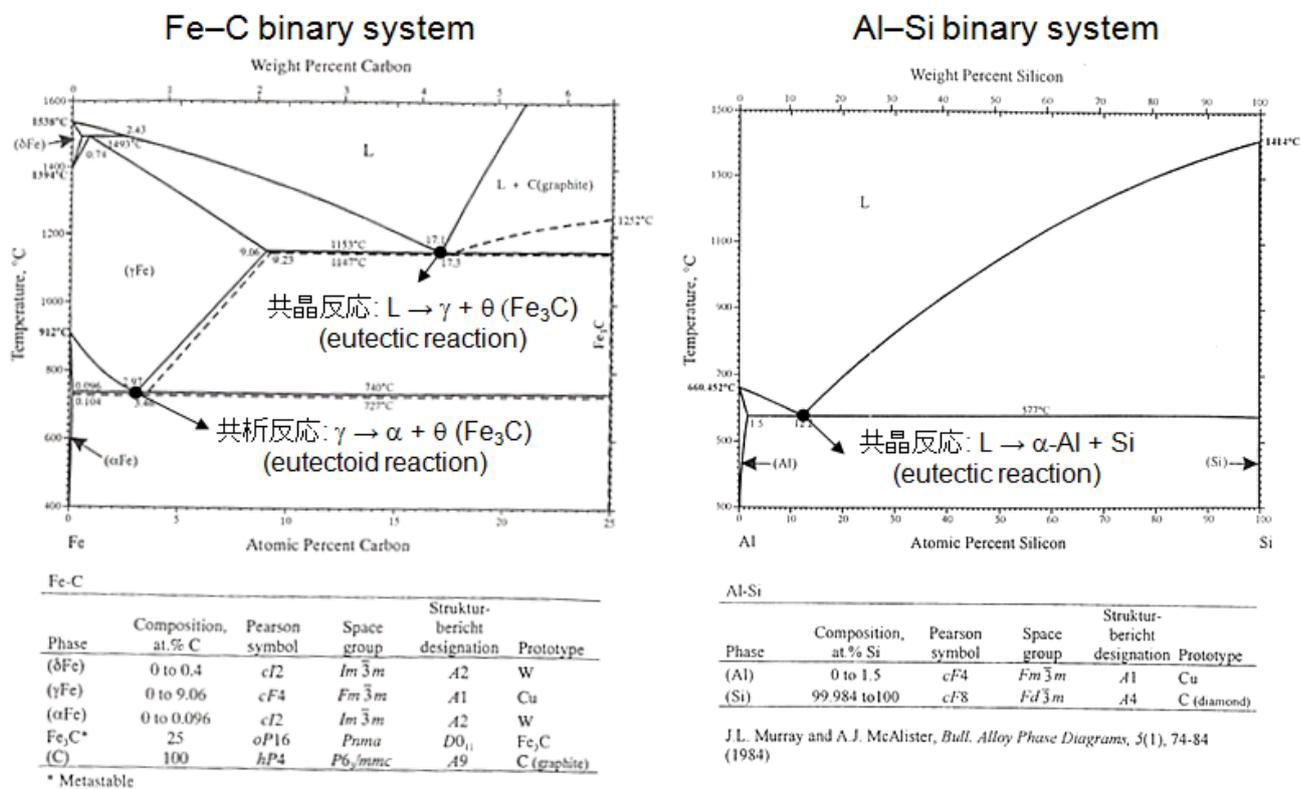


図 1.6 共晶反応及び共析反応を持つ 2 元系状態図：Fe-C 及び Al-Si 2 元系 [4]

### 参考図書

- [1] Phase Transformations in Metals and Alloys 3<sup>rd</sup> edition, David A. Porter, Kenneth E. Easterling and Mohamed Y. Sherif, CRC Press (2009).
- [2] Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations - Their Thermodynamic Basis 2<sup>nd</sup> edition, Mats Hillert, Cambridge (2008).
- [3] Materials Science and Engineering 8th edition, William D. Callister and David G. Rethwisch, Wiley (2011).
- [4] Phase diagrams for Binary Alloys, Hiroaki Okamoto, ASM International (2000).
- [5] ミクロ組織の熱力学, 西澤泰二, 日本金属学会 (2002).

## 2. 構造用耐熱材料 –ジェットエンジンを例に–

ここではジェットエンジン及びガスタービンに適用されている Ni 基合金（しばしば Ni 基超合金（Ni based superalloy）と呼ばれる）について述べる。Ni 基合金は鋳造合金（cast alloy）と鍛造合金（wrought alloy）に分類され、適用されるジェットエンジンの部位も異なる。まず、鋳造合金（主に単結晶合金：single-crystal alloy）について述べる。

### 2.1 ジェットエンジン・ガスタービンの原理

GE（ゼネラルエレクトリック）社が開発した GEnx エンジン（図 2.1）は、現在 Boeing（ボーイング）社の中型航空機 B787 の搭載ターボファンエンジンである。また、B747 型機の最新型となる B747-8 の搭載エンジンに選定され、開発が進められている。航空機に搭載するタービンエンジンとラムジェットエンジンを総称してジェットエンジンと呼ばれるが、現在、航空機に搭載されているエンジンのほとんどはタービンエンジンであるため、ジェットエンジン（航空機用）とガスタービン（発電用）は同じ原理である。ジェットエンジンは通常のピストンエンジン同様、吸気(suck)、圧縮(squeeze)、燃焼(bang)、排気(blow)の4つの作業を行う。(図 2.2) 特にジェットエンジンは、それぞれの過程を同時かつ連続的に行うため、小型・高出力を実現可能である（自動車などのピストンエンジンは、1つの部屋で4つの作業を順番に行う必要があるため、力を生み出す燃焼は4回に1回である）。

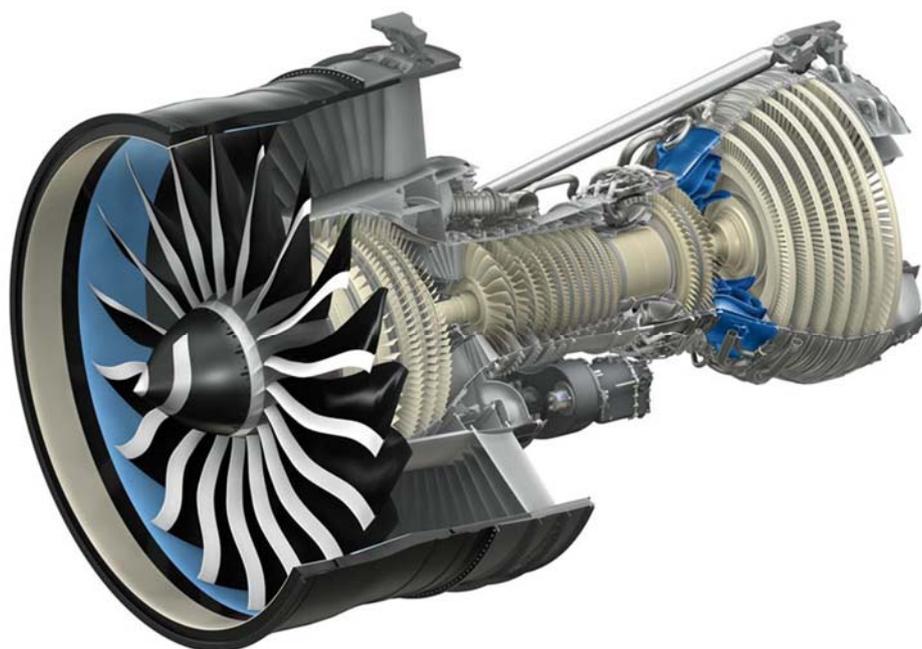


図 2.1 GE 社製のジェットエンジン GEnx の断面図 [2]

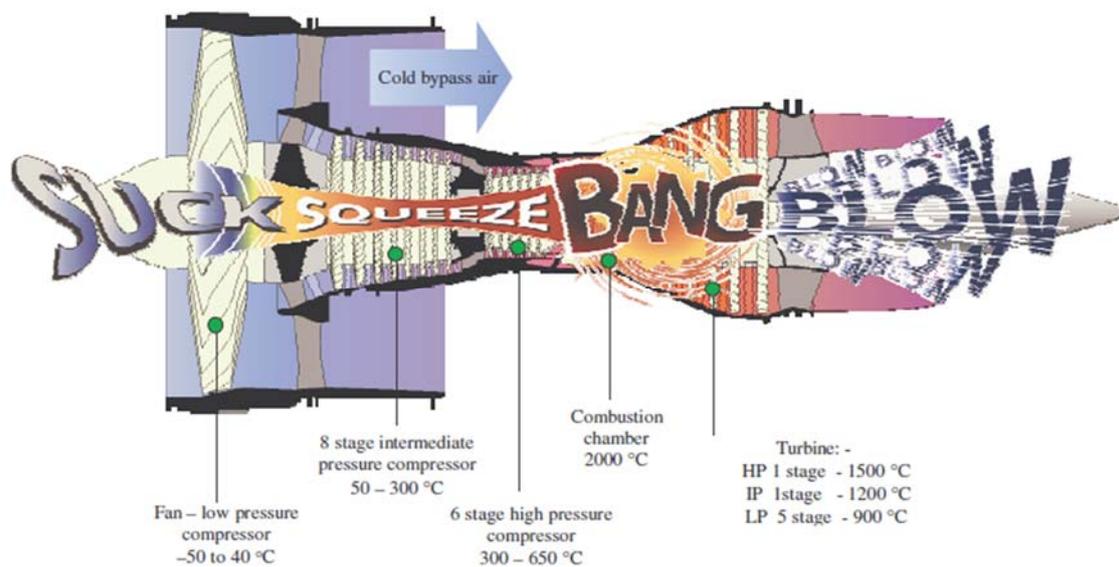


図 2.2 ジェットエンジン・ガスタービンの運転原理 [3]

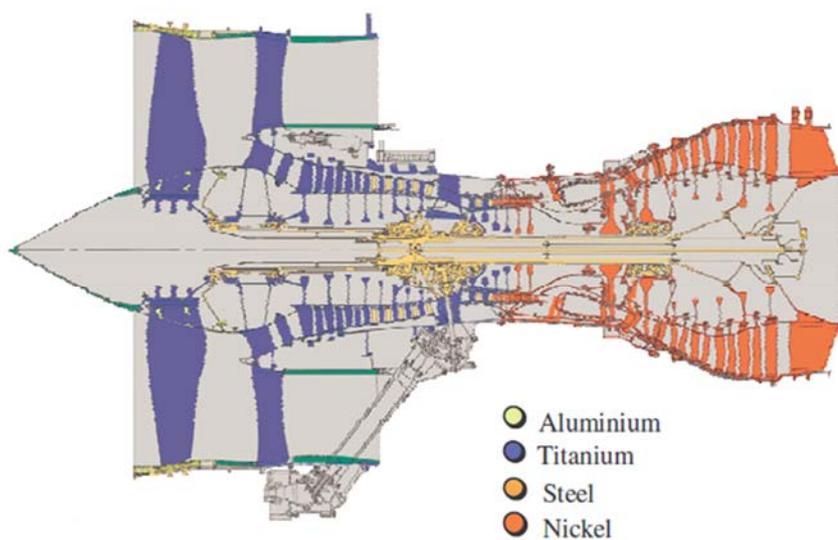


図 2.3 ジェットエンジン・ガスタービンに用いられている金属材料 [3]

図 2.3 に、ジェットエンジン・ガスタービンに用いられている種々の材料を示す。吸気や圧縮を行うファンやコンプレッサーのブレードはチタン合金が使用されているが、圧縮空気と燃料が送り込まれる燃焼室内の高圧タービンプレードやそれらを支えるディスクは Ni 基合金が用いられている。また排気に近づく低圧タービンプレードにおいても Ni 基合金が用いられている。なお、最新の GEnx エンジンの低圧タービンプレードに TiAl 基合金が適用されている。以上のように Ni 基合金は高温・高圧下に耐える材料、すなわち耐熱材料として使用されている。特にタービンプレード用 Ni 基合金の耐用温度は

燃焼室の温度を決め、エンジン・ガスタービンの効率に直結する（図 2.4）. したがって、Ni 基合金の耐用温度を高める材料開発が高効率ジェットエンジン・ガスタービンの実現の必要不可欠の技術となる.

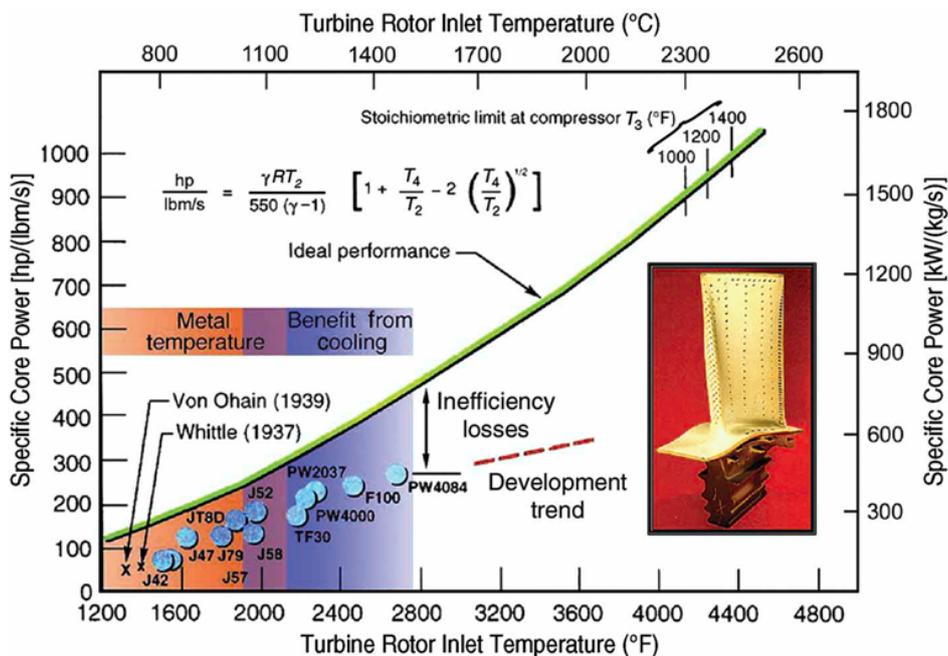


図 2.4 ガスタービンの規格化出力とタービン入口温度（燃焼室の温度） [4,5]

## 2.2 Ni 基鋳造合金の種類

Ni 基超合金の開発は、合金設計や組織制御、それに関わるプロセス技術の開発の歴史である（図 2.5）.

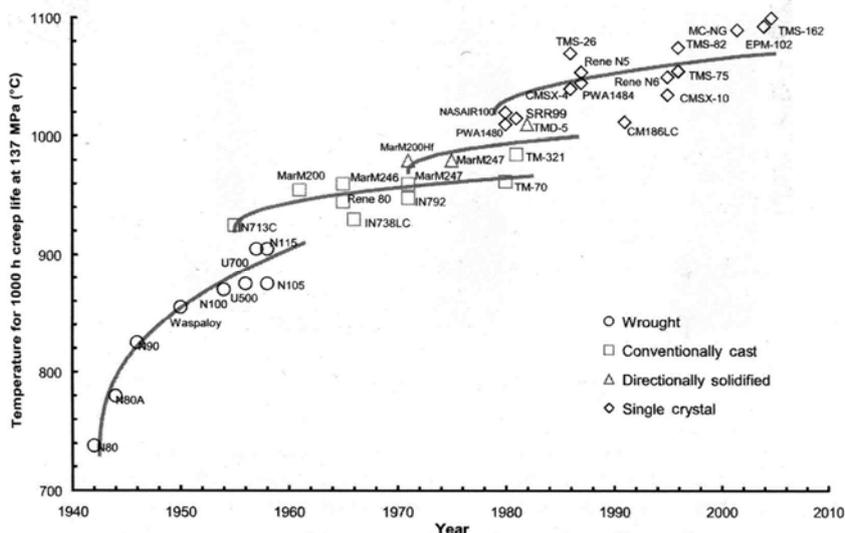


図 2.5 タービンブレード用 Ni 超合金とそのクリープ強度の歴史 [1]

1950 年代までは通常の鍛造合金（wrought alloy）であったが、1960 年代に入ると普通精密鋳造（CC: conventional casting）合金（図 2.6 (a)）からタービンブレード長手方向に垂直な結晶粒界をなくした一方方向凝固（DS: directional solidification）合金（図 2.6 (b)）が開発された。その後、高温での弱化因子とし

て考えられている結晶粒界を完全に排除した単結晶 (single crystal) 合金 (図 2.6 (c)) が実用化され、現在多くの航空機用エンジンに搭載されている。図 2.6(d)に示すように、高温・一定応力下における破断寿命 (クリープ寿命) は、単結晶が最も長い。

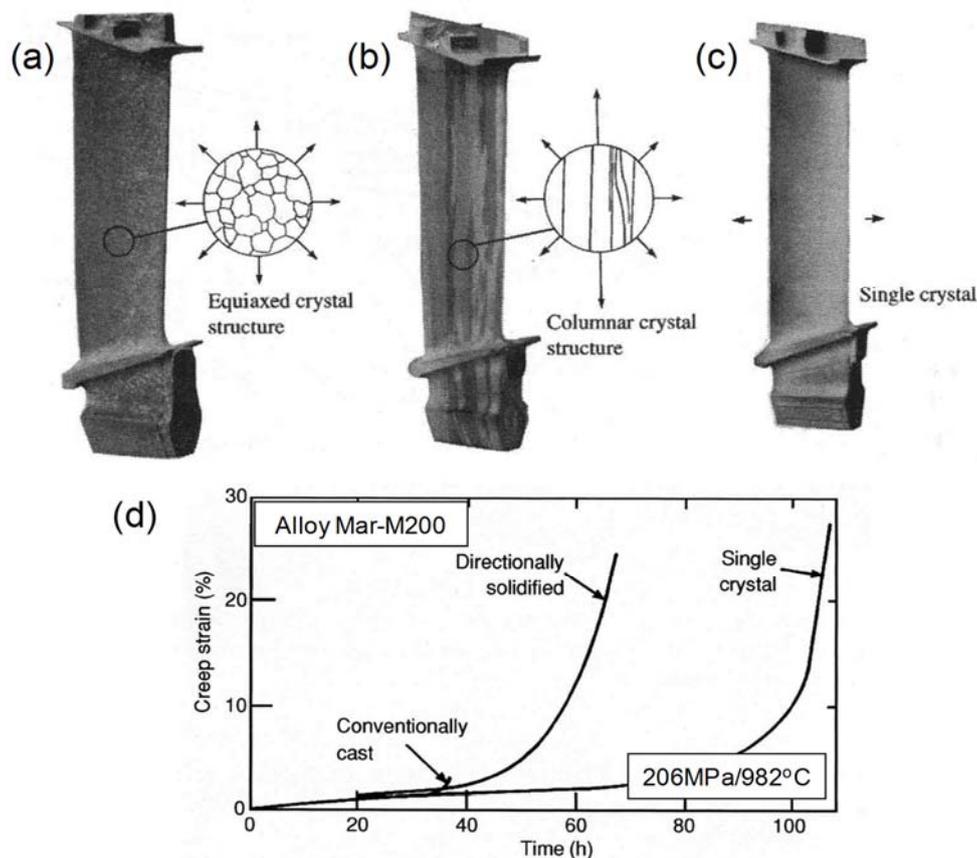


図 2.6 (a) 普通精密铸造, (b) 一方向凝固, (c) 単結晶合金のタービンプレードと(d)それらのクリープ曲線 [1]

表 2.1 (a) 第 1 世代, (b) 第 2 世代単結晶 Ni 基超合金の組成

(a) First-generation single-crystal superalloys

Alloy	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	V	Hf	Ni	Density (g/cm <sup>3</sup> )
Nasair 100	9	—	1	10.5	5.75	1.2	3.3	—	—	—	Bal	8.54
CMSX-2	8	4.6	0.6	8	5.6	1	6	—	—	—	Bal	8.60
CMSX-6	9.8	5	3	—	4.8	4.7	2	—	—	0.1	Bal	7.98
PWA1480	10	5	—	4	5	1.5	12	—	—	—	Bal	8.70
SRR99	8	5	—	10	5.5	2.2	3	—	—	—	Bal	8.56
RR2000	10	15	3	—	5.5	4	—	—	1	—	Bal	7.87
Rene N4	9	8	2	6	3.7	4.2	4	0.5	—	—	Bal	8.56
AM1	7.8	6.5	2	5.7	5.2	1.1	7.9	—	—	—	Bal	8.60
AM3	8	5.5	2.25	5	6	2	3.5	—	—	—	Bal	8.25
TMS-6	9.2	—	—	8.7	5.3	—	10.4	—	—	—	Bal	8.90
TMS-12	6.6	—	—	12.8	5.2	—	7.7	—	—	—	Bal	9.07

(b) Second-generation single-crystal superalloys

Alloy	Cr	Co	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	Ni	Density (g/cm <sup>3</sup> )
CMSX-4	6.5	9	0.6	3	6	5.6	1	6.5	—	0.1	Bal	8.70
PWA1484	5	10	2	3	6	5.6	—	8.7	—	0.1	Bal	8.95
Rene N5	7	8	2	3	5	6.2	—	7	—	0.2	Bal	8.70
MC2	8	5	2	—	8	5	1.5	6	—	—	Bal	8.63
TMS-82+	4.9	7.8	1.9	2.4	8.7	5.3	0.5	6	—	0.1	Bal	8.93

表 2.2 (a) 第 3 世代, (b) 第 4 世代単結晶 Ni 基超合金の組成

(a) Third-generation single-crystal superalloys

Alloy	Cr	Co	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	Others	Ni	Density (g/cm <sup>3</sup> )
CMSX-10	2	3	0.4	6	5	5.7	0.2	8	0.1	0.03	—	Bal	9.05
René N6	4.2	12.5	1.4	5.4	6	5.75	—	7.2	—	0.15	0.05C 0.004B 0.01Y	Bal	8.97
TMS-75	3	12	2	5	6	6	—	6	—	0.1	—	Bal	8.89

(b) Fourth-generation single-crystal superalloys

Alloy	Cr	Co	Mo	Re	Ru	W	Al	Ti	Ta	Hf	Others	Ni	Density (g/cm <sup>3</sup> )
MC-NG	4	<0.2	1	4	4	5	6.0	0.5	5	0.10	—	Bal	8.75
MX4 / PW1497	2	16.5	2.0	5.95	3	6.0	5.55	—	8.25	0.15	0.03C 0.004B	Bal	9.20
TMS-138	2.8	5.8	2.9	5.1	1.9	6.1	5.8	—	5.6	0.05	—	Bal	8.95
TMS-162	2.9	5.8	3.9	4.9	6	5.8	5.8	—	5.6	0.09	—	Bal	9.04

表 2.1 及び表 2.2 に Ni 基単結晶超合金の化学組成を示す。1970 年後半に一方向凝固材に比べ耐用温度が約 50°C 高い PWA1480, RenéN4 及び CMSX-2 などの第 1 世代超合金 (first-generation superalloy) が開発された (表 2.1(a))。その後, 耐食性・高温強度改善に有効な Re を約 3 wt% 添加した CMSX-4 などに代表される第 2 世代超合金 (second-generation superalloy) が開発され (表 2.1(b)), その耐用温度は 1000°C ~ 1025°C まで向上した。この第 2 世代超合金は, 現在航空機ジェットエンジンに幅広く使用されている。その後, 添加 Re 量を約 6wt% まで増加された第 3 世代超合金 (third-generation superalloy) が開発された (表 2.2(a))。長時間組織安定性を高めるために 2~3wt% の Ru を添加した第 4 世代超合金 (fourth-generation superalloy) が, 米国 GE 社などで現在研究されている。さらに第 4 世代超合金の Re 添加量を増加させた第 5 世代超合金 (TMS-162: 耐用温度約 1100°C) が国内の物質材料機構によって開発され, 注目されている。これらの耐用温度の推移は図 2.5 を参考にして頂きたい。

### 11.3 単結晶 Ni 基超合金の組織制御

Ni 基超合金の組織制御の基礎は Ni-Al 2 元系状態図 (図 2.7 (a)) に基づく。Ni 基超合金は母相である  $\gamma$  相 (fcc 構造) の中に立方体状の  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  相:  $\text{L1}_2$  構造) を析出させることによって, 変形時において転位運動の障害物としての役割を持たせ, 高い高温強度を維持している。図 2.7(b) は Ni-13.4at% Al 合金の 640°C/1200h 時効を施したものの組織である。 $\gamma$  相 +  $\gamma'$  相 2 相域において時効することにより,  $\gamma$  母相 (fcc 構造) に立方体状の  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  相) が析出していることがわかる。

単結晶 Ni 基超合金の組織制御指針は以下の 4 つに分類される [1]。

1.  $\gamma'$  相安定化元素である Al, Ti 及び Ta などを調整し,  $\gamma'$  相の体積率を約 70% に制御する。
2.  $\gamma/\gamma'$  の格子ミスフィット (lattice misfit) を最小化する (組織安定化)。
3. Re, W, Ta, Mo 及び Ru などの添加によりクリープ強度を向上させるが, topological close-packed (TCP) 相の析出を促進する ( $\gamma/\gamma'$  二相組織の崩壊) ので, 添加量を調整する必要がある。
4. 合金組成の調整により, 高温・ガス雰囲気中における表面劣化を防ぐ。

本講義では, 1 と 2 の  $\gamma'$  相組織制御に焦点を絞り, 説明する。

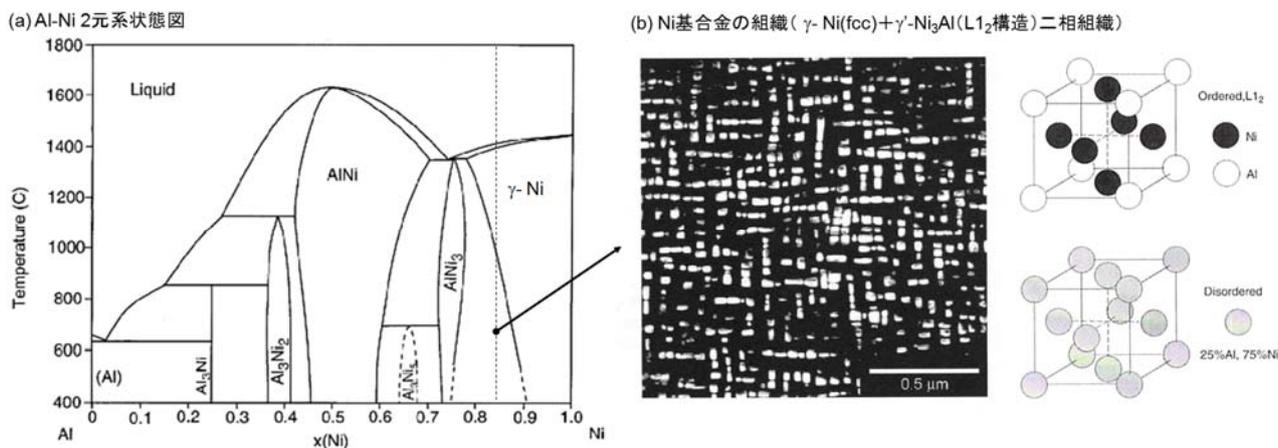


図 2.7 (a) Al-Ni 2 元系状態図 [6], (b) 640°C/1200h 時効を施した Ni-13.4at%Al 合金の組織 [1]

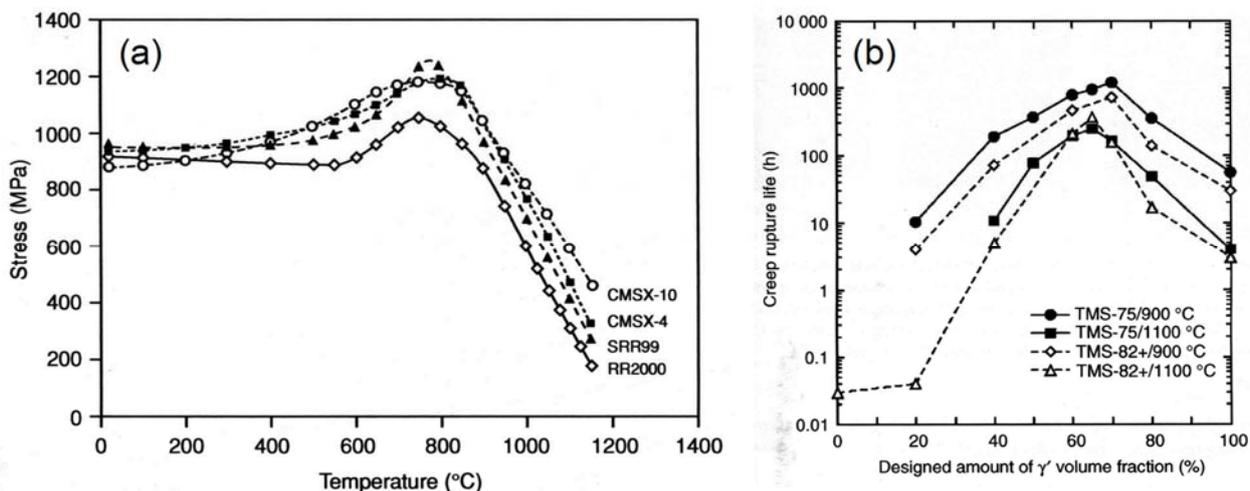


図 2.8 (a) 単結晶 Ni 基超合金の温度に伴う強度の変化と (b)  $\gamma'$  相の体積率に伴うクリープ寿命の変化 [1]

単結晶 Ni 基超合金は  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  相) による強化によって 800°C まで強度低下せず、約 1000°C においても高い強度を示す (図 2.8(a)). これが Ni 基合金が用いられる大きな理由である. 一方,  $\gamma'$  相の体積率が高ければよいというわけではなく, 約 70% の体積率においてクリープ寿命が最大となる (図 2.8(b)). そのため,  $\gamma'$  相の体積率を制御する必要がある.

単結晶 Ni 基超合金の  $\gamma/\gamma'$  二相組織を制御するためには,  $\gamma'$  相に分配 (partition) される元素と  $\gamma$  相に分配される元素の調整が必要となる. 図 2.9 は, 周期表状に  $\gamma/\gamma'$  二相のどちらに優先的に分配するか示したものである. 例えば Ti や Nb を添加すると  $\gamma'$  に優先的に分配し,  $\gamma'$  相内に固溶するため,  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb})$  となり結晶構造は  $\text{L1}_2$  と変わらない. また, 著しくクリープ強度を向上させる W や Hf は  $\gamma$  母相に分配されるため, これらの元素は  $\gamma$  母相の固溶強化として機能していることが理解できる. なお, B, C, Zr は多結晶中の結晶粒界に偏析し粒界の強度を上げる効果が有ると考えられている. (高温変形時における粒界破壊を抑制する効果が有るため)

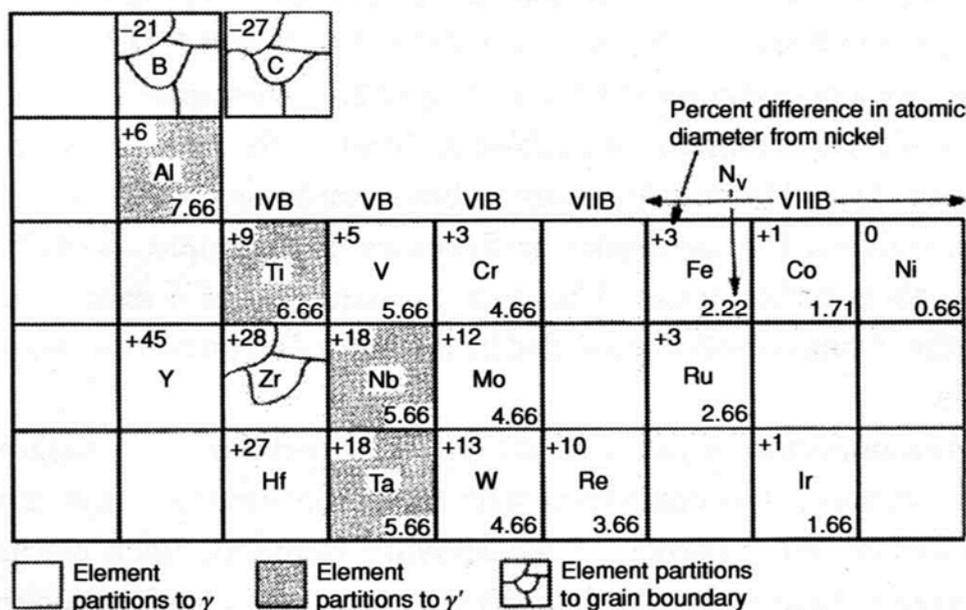


図 2.9 単結晶 Ni 基超合金の添加元素が $\gamma/\gamma'$ 二相のどちらに優先的に分配するか周期表で示した図[1]

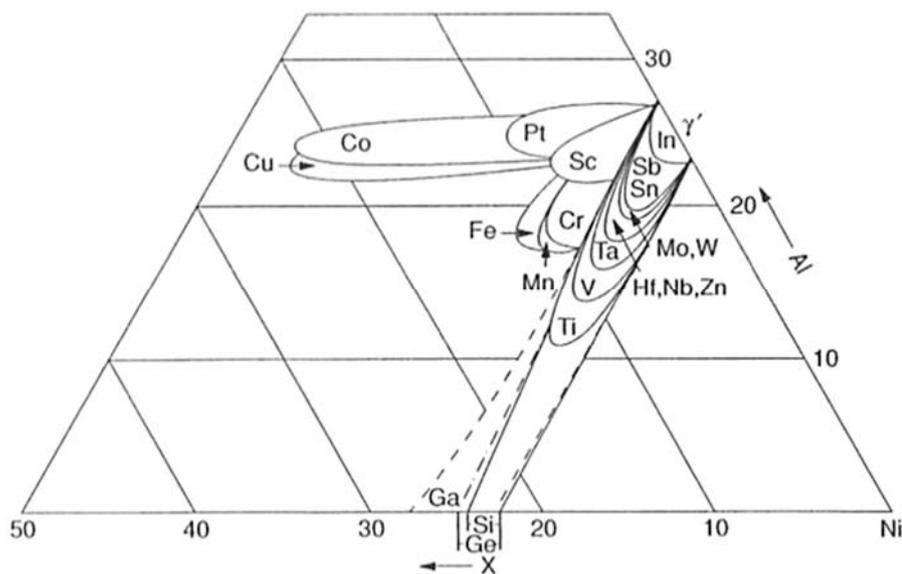
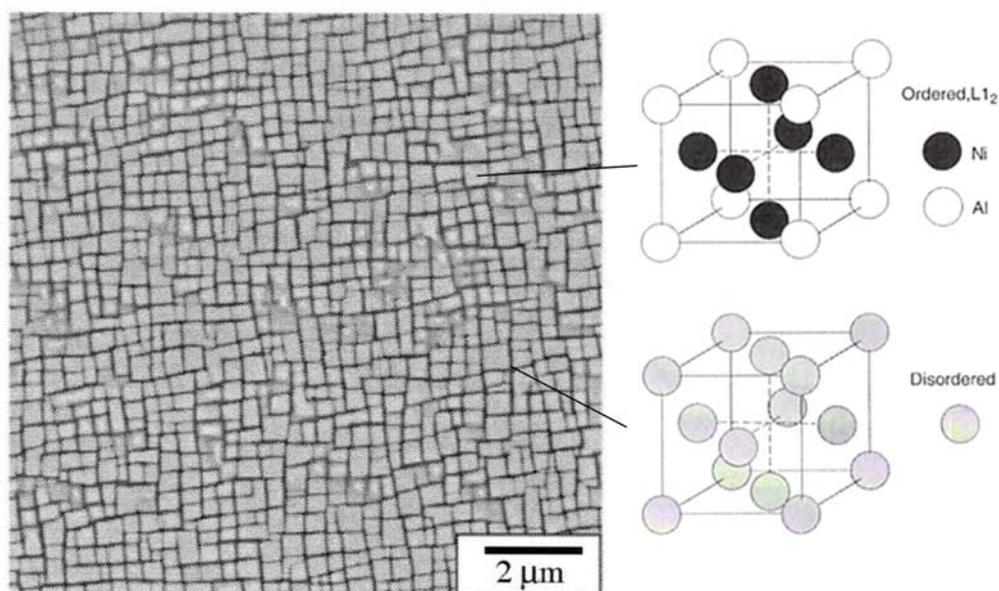


図 2.10 Ni-Al-X 3 元系における $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 相の相領域 [1]

単結晶 Ni 基超合金の組織安定性向上 ( $\gamma/\gamma'$ の格子ミスフィットを最小化する) のために、第 3 元素を添加する。その第 3 元素添加による $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 相の相領域の変化を図 2.10 に示す。Ni-Al-X (X: 第 3 元素) 3 元系における $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 相の相領域は、Co や Cu などは等 Al 濃度線上、Si、Ti などは等 Ni 濃度線上に拡大してる。これは $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 相の Ni サイトに Co や Cu、Al サイトに Si や Ti が置換することを意味する。Ni 基超合金はこのような情報を基に、 $\gamma$ -Ni/ $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 界面の整合性を制御している。

これらの指針によって制御された結晶 Ni 基超合金の $\gamma/\gamma'$ 二相組織 (CMSX-4) を図 2.11 に示す.



#### 参考図書・参考文献

- [1] The SUPERALLOYS Fundamental and Applications, Roger C. Reed, Cambridge (2006).
- [2] 藤村哲司, 西川秀次, 守屋信彦, 今村満勇, IHI 技報 48 (3) (2008-9) 153-158.
- [3] Peter Spittle, PHYSICS EDUCATION 38 (6)(2004) 504-511.
- [4] John H. Perepezko, Science **326** (2009)1068-1069.
- [5] Dennis M. Dimiduk, John H. Perepezko, MRS Bulletin (2003), 639-645.
- [6] Phase diagrams for Binary Alloys, Hiroaki Okamoto, ASM International (2000).
- [7] 非鉄材料 ー講座・現代の金属学 材料編 5ー, 日本金属学会 (1987).

また、ジェットエンジンのタービブレードを支えるディスクなどに用いられている Ni 基鍛造合金 (wrought Ni based alloy) について述べる。部材が異なるため求められる特性は、タービブレードと大きく異なる。

### 3.1 鍛造 Ni 基合金の製造方法

図 3.1 に鍛造 Ni 基合金の製造過程の模式図を示す。鍛造 Ni 基合金の製造方法は、(a) 鑄造・鍛造を用いる方法 (ingot metallurgy) と (b) 粉末冶金 (powder metallurgy) を用いる方法に分類される。真空溶解によって合金を溶製し、再溶解とスラグ除去によって不純物元素を除去する。その後、熱処理を施した後に鍛造される。一方、真空溶解後、液体合金をアトマイズ粉末し、それらの粒度をそろえた粉末を用いて真空中で仮成型させ、高温静水圧下においてプレス成型される。その後、押し出し加工が施され、鍛造される。

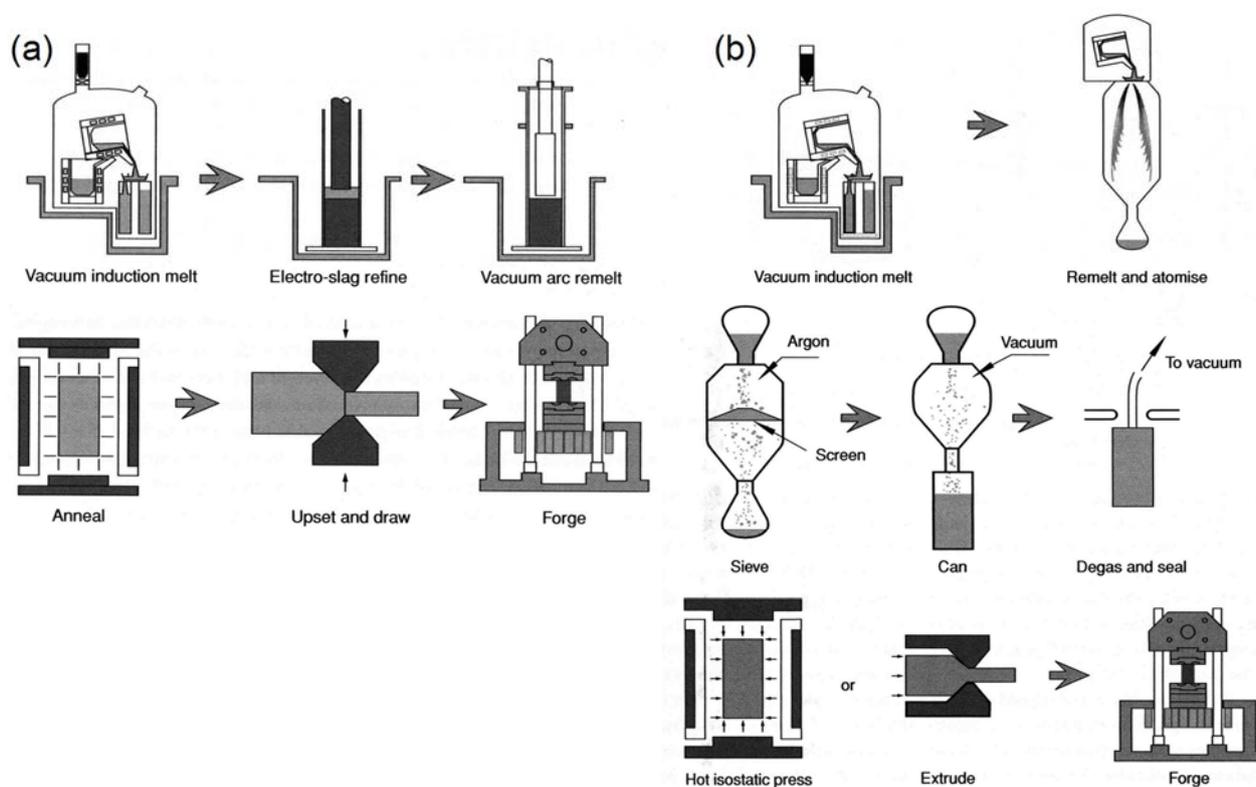
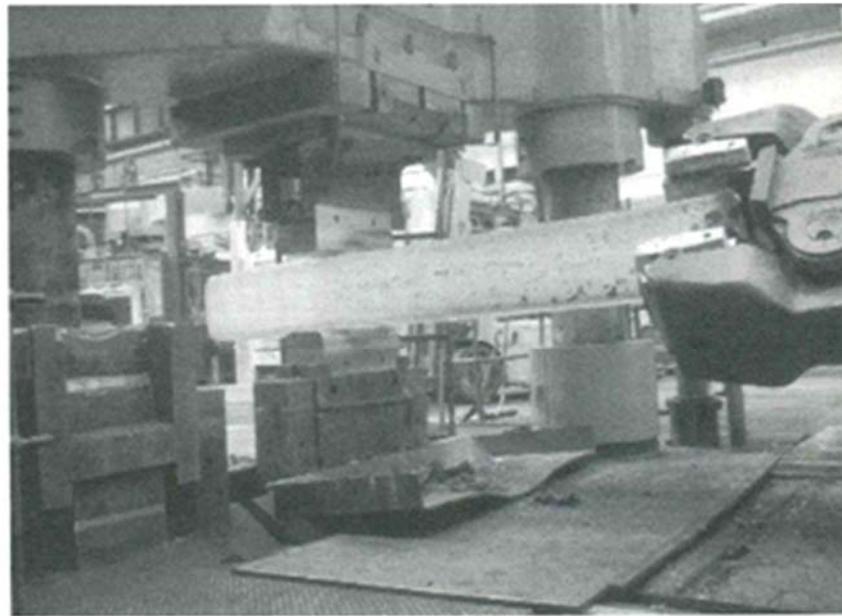
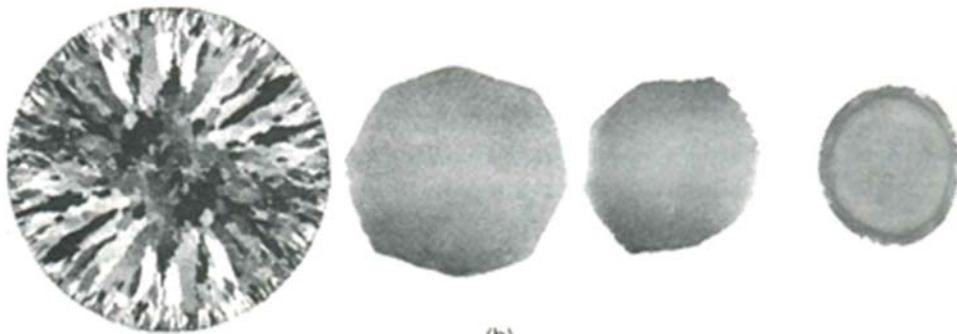


図 3.1 鍛造 Ni 基合金の製造過程：(a) ingot metallurgy, (b) powder metallurgy [1]

図 3.2 に、溶製された Ni 基合金のビレットの鍛造の様子とそのビレットの鍛造に伴う金属組織の変化を示す。溶製後における大型インゴットの断面は結晶粒が伸長した典型的な凝固組織を呈するが、鍛造加工を施すことによりその金属組織は微細化される。その後の溶体化熱処理によって、 $\gamma$ 母相は等軸の結晶粒組織となる。その後の冷却速度もしくは時効処理によって $\gamma/\gamma'$ 二相組織を制御する。



(a)



(b)

図 3.2 (a) 溶製された Ni 基合金のビレットの鍛造の様子と(b) そのビレットの鍛造に伴う金属組織の変化[1]

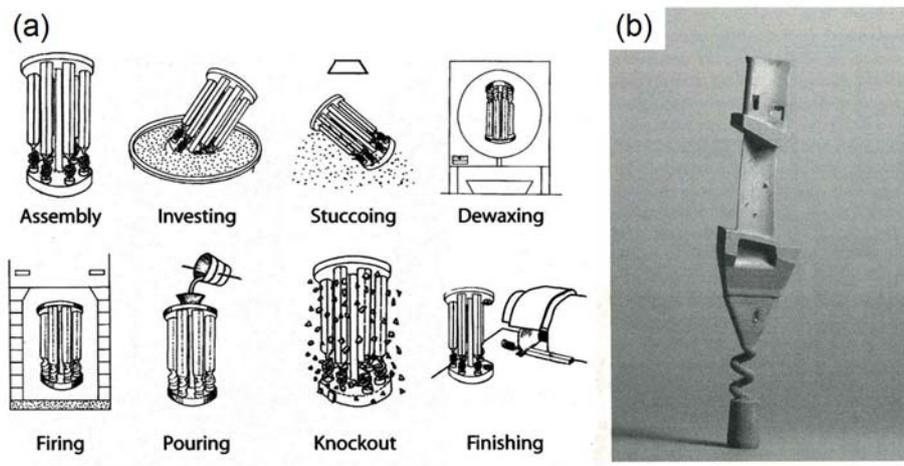


図 3.3 鋳造 Ni 基合金の製造過程[1]

比較のため、図 3.3 に铸造 Ni 基超合金の製造過程を示す。铸造 Ni 基超合金は $\gamma'$ 体積率が高いため鍛造によって成型ができないため、予め鋳型を作成し、そのなかに合金の溶湯を流し凝固することが基本である。現状用いられている単結晶合金は凝固速度を制御するなど精密な凝固過程が必要となる。それらの詳細は、本講義の参考書[1]を参考にされたい。

### 3.2 Ni 基铸造合金の種類

表 3.1 に鍛造 Ni 基合金の化学組成を示す。鍛造 Ni 基合金の特徴は、単結晶超合金（表 3.1 及び表 3.2）と比較して、 $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 相に優先的に分配する元素（図 11.9 参照）である Al, Ti, Nb などの元素量が少ないことである。これは $\gamma'$ の体積率が単結晶超合金より少ないことを意味する。これは後述する組織制御指針に従うものである。

表 3.1 既存の鍛造 Ni 基合金の化学組成 [1]

Alloy	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	Ta	Fe	Hf	C	B	Zr	Ni
Alloy 10	11.5	15	2.3	5.9	1.7	3.8	3.9	0.75	—	—	0.030	0.020	0.05	Bal
Astroloy	15.0	17.0	5.3	—	—	4.0	3.5	—	—	—	0.06	0.030	—	Bal
Inconel 706	16.0	—	—	—	2.9	0.2	1.8	—	40.0	—	0.03	—	—	Bal
Inconel 718	19.0	—	3.0	—	5.1	0.5	0.9	—	18.5	—	0.04	—	—	Bal
ME3	13.1	18.2	3.8	1.9	1.4	3.5	3.5	2.7	—	—	0.030	0.030	0.050	Bal
MERL-76	12.4	18.6	3.3	—	1.4	0.2	4.3	—	—	0.35	0.050	0.03	0.06	Bal
N18	11.5	15.7	6.5	0.6	—	4.35	4.35	—	—	0.45	0.015	0.015	0.03	Bal
Rene 88DT	16.0	13.0	4.0	4.0	0.7	2.1	3.7	—	—	—	0.03	0.015	0.03	Bal
Rene 95	14.0	8.0	3.5	3.5	3.5	3.5	2.5	—	—	—	0.15	0.010	0.05	Bal
Rene 104	13.1	18.2	3.8	1.9	1.4	3.5	3.5	2.7	—	—	0.030	0.030	0.050	Bal
RR1000	15.0	18.5	5.0	—	1.1	3.0	3.6	2.0	—	0.5	0.027	0.015	0.06	Bal
Udimet 500	18.0	18.5	4.0	—	—	2.9	2.9	—	—	—	0.08	0.006	0.05	Bal
Udimet 520	19.0	12.0	6.0	1.0	—	2.0	3.0	—	—	—	0.05	0.005	—	Bal
Udimet 700	15.0	17.0	5.0	—	—	4.0	3.5	—	—	—	0.06	0.030	—	Bal
Udimet 710	18.0	15.0	3.0	1.5	—	2.5	5.0	—	—	—	0.07	0.020	—	Bal
Udimet 720	17.9	14.7	3.0	1.25	—	2.5	5.0	—	—	—	0.035	0.033	0.03	Bal
Udimet 720LI	16.0	15.0	3.0	1.25	—	2.5	5.0	—	—	—	0.025	0.018	0.05	Bal
Waspaloy	19.5	13.5	4.3	—	—	1.3	3.0	—	—	—	0.08	0.006	—	Bal

### 3.3 単結晶 Ni 基超合金の組織制御

鍛造 Ni 基超合金の組織制御の基礎は、铸造 Ni 基超合金と同様、Ni-Al 2 元系状態図（図 3.7 (a)）に基づく。しかし、タービンディスクに要求される特性は高い降伏強度（疲労強度）であり、複雑形状の加工性・鍛造性の確保などから、以下のような指針[1]によって合金は組織制御される。

1. 体積率を 40~55 % の $\gamma'$ 相を $\gamma$ 母相内に微細分散させた組織に制御する。
2. 疲労強度とクリープ強度の両立を鑑み、 $\gamma$  母相の結晶粒径は 30~50  $\mu\text{m}$  に制御する。
3. B や C などの粒界に偏析する元素（図 3.9）を添加し、クリープ寿命や低サイクル疲労強度を向上させる。

本講義では、1 の $\gamma'$ 相組織制御に焦点を絞り説明する。図 3.4 に 1N100 合金（粉末冶金法で作製）の組織とその模式図を示す。 $\gamma$ 母相内の結晶粒界に比較的粗大な $\gamma'$ 相（primary  $\gamma'$ ）が存在し、これは溶製後に晶出した $\gamma'$ 相が溶体化処理においても溶解しなかったものである。溶体化処理後の冷却中に $\gamma$ 母相から $\gamma'$ 相が析出し、析出過程は高温と低温の 2 つに分類される。高温において析出した $\gamma'$ 相は secondary  $\gamma'$  と呼ばれ、比較的低温において secondary  $\gamma'$  の間に析出した微細な $\gamma'$ 相は tertiary  $\gamma'$  と呼ばれる。

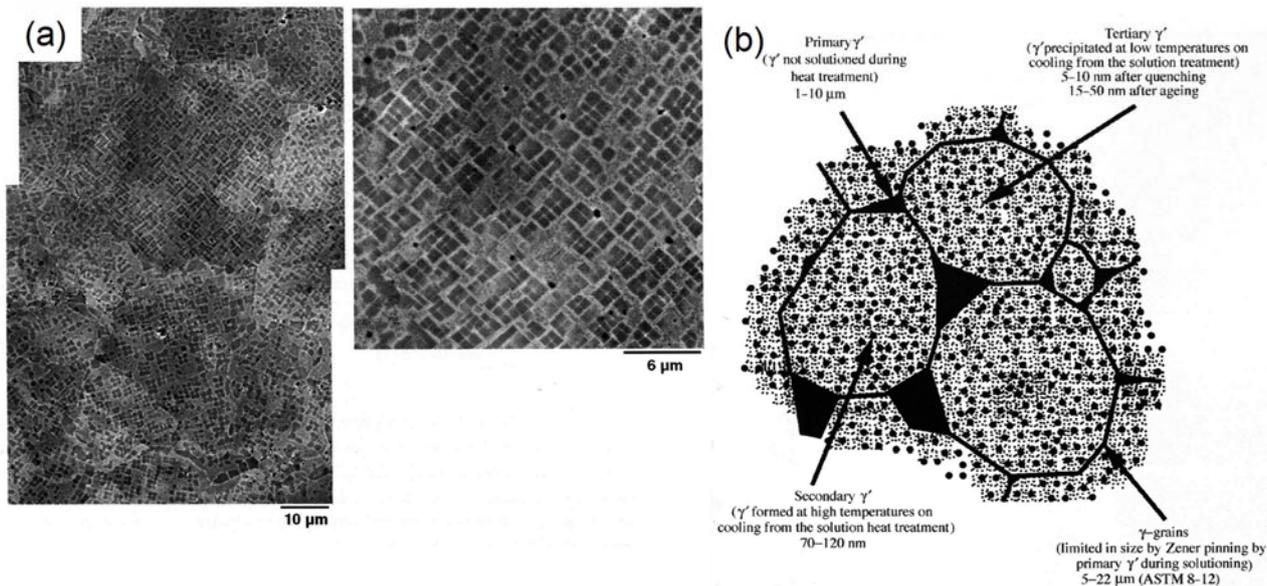


図 3.4 (a) IN100 合金 (粉末冶金法で作製) の組織と(b)その模式図[1]

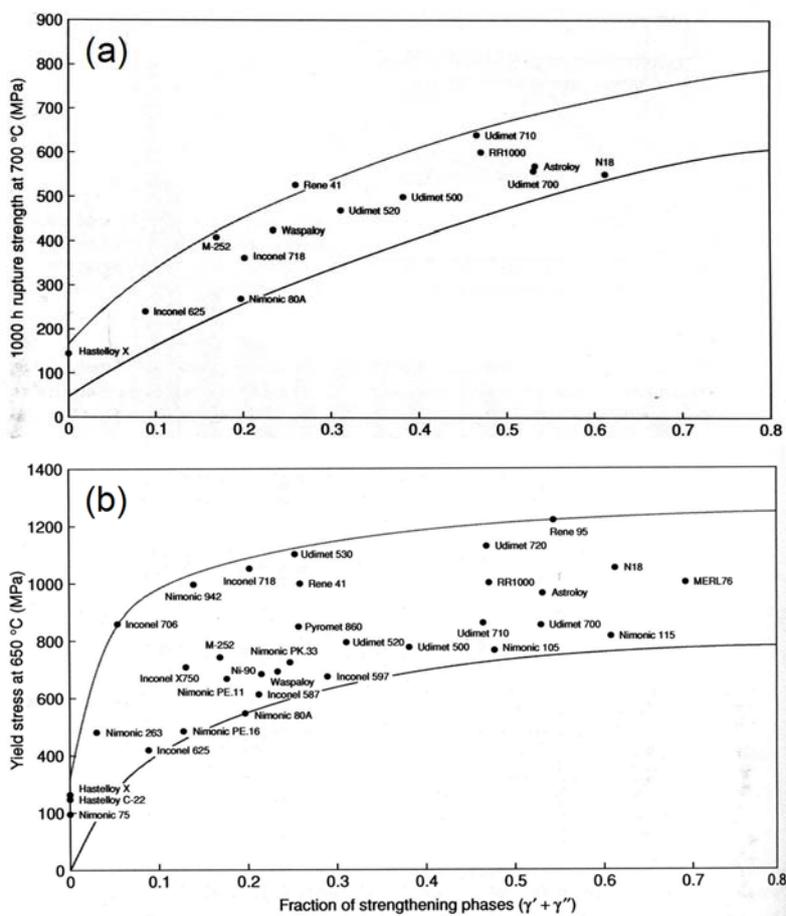


図 3.5 Ni 基鍛造合金の $\gamma'$ 相の体積率に伴う(a)クリープ強度と(b) 降伏強度の変化[1]

図 3.5 に、Ni 基鍛造合金の $\gamma'$ 相の体積率に伴うクリープ強度と降伏強度の変化を示す。約 50%の $\gamma'$ 相体積率において高い降伏強度とクリープ強度を示す。さらに $\gamma'$ 相の体積率を向上させると、合金の熱間加工性や靱性が担保できなくなる。

#### 参考図書・参考文献

- [1] The SUPERALLOYS Fundamental and Applications, Roger C. Reed, Cambridge (2006).
- [2] 非鉄材料 ー講座・現代の金属学 材料編 5ー, 日本金属学会 (1987).