

耐熱合金の選定とその因子

川崎重工業(株)技術研究所 清 重 正 典

I. まえがき

近代工業の発展にとって耐熱材料の担う役割はまことに大きい。蒸気タービンを始め、ディーゼル機関、ジェットエンジン、ガスタービン石油化学工業、さらに原子力発電や宇宙開発等の各分野において各種の耐熱材料が使用されている。その種類たるや、まことに膨大なものであり、とくに第2次世界大戦以降急速な発展をとげた航空機用エンジンに用いる超耐熱合金の種類だけでも数百種にのぼる。現在でもなお多くの合金開発が進められつゝあり、多少の淘汰はあっても有用な耐熱合金の数はまだまだ増大する傾向にある。

このように材料の種類が多くなると、その中からある特定の機器部品材料として最適なものを選び出すことが容易でなくなってくる。従来材料選定の方法としては、ある特定の主要な評価因子、例えば航空機用エンジン部品の場合 10^2 ないし 10^3 時間ラプチャー強さが比較されその大なるものが良しとされた。しかしながら、単一の性質のみで選ばれた合金は他の性質例えば耐食性の点で劣っていたりして、総合的にみると必ずしもすぐれた合金といえない場合もある。したがって、多くの因子をその重要度に応じて考慮したより複雑な材料選定法が必要とされている。

材料選定の方法については、すでにH.R. Clauserらがその原理、方法、組織化等について詳しく述べているが¹⁾、これは材料選定の過程を1つの複雑なシステムとしてとらえる考えで、その後アメリカではこのシステムアプローチが盛んに行なわれているようである。一方、わが国では、これに対する関心は、まだ十分払われていないように思われる。

筆者は材料を使用する立場の技術者として、

この材料選定の方法について非常な関心を持ち調査ならびに研究を行なってきた。こゝでは、対象を超耐熱合金に限定して、選定を行なう際の考慮すべき諸因子を中心に、そのアプローチの方法について述べる。

II. 材料選定のシステム・アプローチ

合理的な材料選定を行なおうとする場合、その順序としては、まず、対象部品の使用条件を明らかにすること、ついで、これより必要な物理的性質、機械的性質および化学的性質を求めこれらを十分満足する性質を有する材料をハンドブックの中から選び出して、その製造方法やコストなどを検討した上で採用を決定するというようになっている。図1は材料選定をシステムとしてとらえて示したものである。これを実際に進めるにはいくつかの問題点があるが、とくに次の2点が重要である。

1) 評価因子としてどのような性質を選ぶかまた、重み付けをどうとるか。

2) 材料名が異なると完全に別個のものと考えたと、材料の種類は膨大なものになる。

第1の問題点については後で詳しく述べる。第2の点については、2つの進め方があり、その1つは材料の名称が異なれば1つ1つ別個のものと考えて、その材料についてのデータをすべてコンピューターに記憶させて選定資料とする方法と、もう1つは以下で述べるように、材料を連続的なものとして共通的な特性因子でとらえる方法である。前者の場合には、従来から行なわれている方法を延長したにすぎず、新しく開発された材料を使うためには、必要なあらゆるデータを完備しなければならず、膨大な労力と時間が必要となる。これに反して後者の方法では、図1の破線で示したように、特性因子というものを考え、これを介して選定を考える

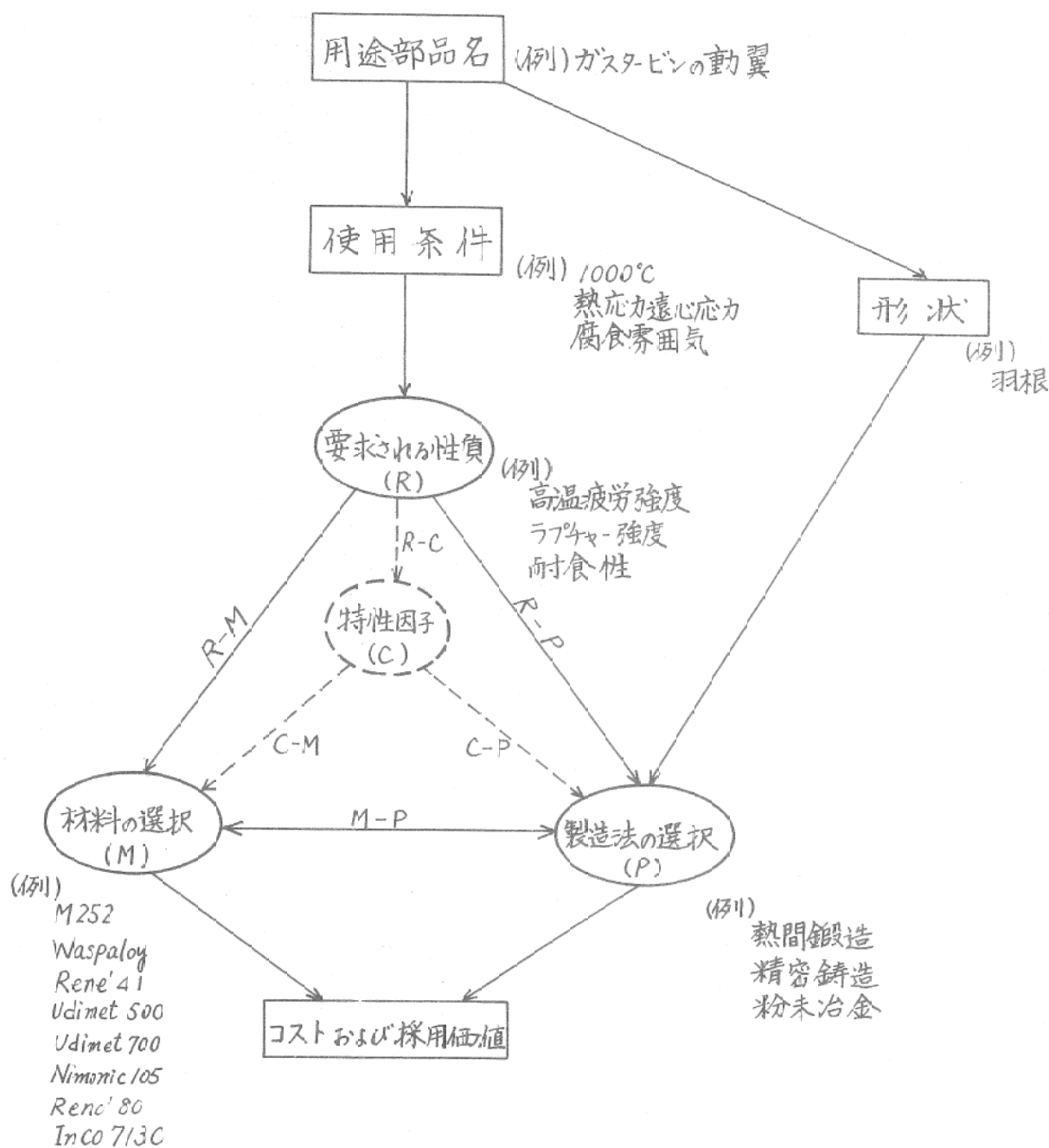


図1 材料選定のシステム

もので、これによって実験的にデータの得られていない材料の領域までも推定が可能となる。表1～3は、この特性因子と性質、材料および製造法との関係を材料全般について示したもので、表1は図1におけるR-C、表2はC-M、表3はC-Pに対応している。これらの中の相関々係を定量化することによって、材料を連続的にとらえることが可能となる。

これを耐熱合金に適用すると、化学組成やミクロ組織を因子として諸性質との関連性をとら

えることにより、選定はもちろんのこと、最適な性質を有するための化学組織や熱処理等の条件が得られ、合金設計の点からも本アプローチは工業的に有用なものになると考えられる。

Ⅲ. 耐熱合金に要求される諸性質

耐熱合金に必要な性質としては、それを用いる機器の設計条件によって若干の相違はあるが一般には、高温において変形しにくく、雰囲気からくる浸食に耐え、熱衝撃や熱疲労に強く、

表1 特性因子と性質の相関性

特性因子	化学組成			サブ組織					結晶粒		ポロシティ		附加的 第2相		結晶粒 境界不純物	固溶体	表面			
	化学組成	結晶構造	電子構造	欠陥	欠陥線	欠陥面	欠陥量	方向性	結晶化の程度	大きさ		ポロシティ		附加的 第2相						
										大きさ	方向性	体積含有率	大きさ	分布				体積含有率	大きさ	分布
ヤング率	○	○	●	●	●	●			●	○	○	○	○	○	○	○	○			
かさ密度	○	○	●	○	●	●			●	○	○	○	○	○	○	○	○			
電気伝導度	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
熱容量	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
引張伸び	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
疲労限	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
定常状態係数	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
応力腐食	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
原子吸収断面積	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
歪加工硬化係数	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
真密度	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			
引張強さ	○	○	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	○	○	○			

○ 制御可能 ● 或る程度制御可能 ● 制御不可能又は不明

表2 特性因子と材料の関連性

材料	化学組成			サブ組織					結晶粒		ポロシティ		附加的 第2相		結晶粒 境界不純物	固溶体	表面			
	化学組成	結晶構造	電子構造	欠陥	欠陥線	欠陥面	欠陥量	方向性	結晶化の程度	大きさ		ポロシティ		附加的 第2相						
										大きさ	方向性	体積含有率	大きさ	分布				体積含有率	大きさ	分布
熱間圧延低炭素鋼	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
鑄造アルミニウム合金	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
一般エポキシ樹脂	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
Al ₂ O ₃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
グラファイト強化プラスチック	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
磁性材料(永久)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
”(軟)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
アルミニウム鍛造合金	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
銅鍛造合金	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
銅鑄造合金	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
ニッケル合金	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
BeO	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
MgO	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
ZrO ₂	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
SiC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
ねずみ鑄鉄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
マレアブル鑄鉄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
ステンレス鋼	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
高速度鋼	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			

○ 制御可能 ● 或る程度制御可能 ● 制御不可能又は不明

表3 特性因子と製造プロセスとの関連性

特性因子 製造プロセス	成形			サブ組織						結晶粒		ポロシティ		附加的 第2相		結晶粒 不純物		固溶体 表面		
	化学 結晶	組織 構造	電子 構造	点 欠陥	線 欠陥	面 欠陥	分子 量	方向 性	結晶 化の 程度	大 小	方 向 性	体積 含有率	大 小	分 布	体積 含有率	大 小	分 布	結晶粒 不純物	固溶体	表面
2次的熱処理	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解と鑄造	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶解と引き抜き	○	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焼結(圧力)	○	○	●	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焼結(%圧力)	○	○	●	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
均熱	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
押し出し(熱間)	●	○	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
押し出し(冷間)	●	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引き抜き(熱間)	○	○	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引き抜き(冷間)	●	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱間圧延	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
冷間圧延	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スピニング	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焼準	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加工熱処理	●	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ 制御可能 ○ 或る程度制御可能 ● 制御不可能又は不明

長時間安定であり、製造も容易なことなど多くある。表4はこれらを定性的に示したもので、合金のもつ特性因子との関連性も示してある。これによれば、物理的性質の多くは合金組織によって決ってしまい、制御することができないが、機械的性質の多くは特性因子によって制御可能であることがわかる。以下、これらの中から、耐熱合金としてとくに重要視しなければならないいくらかの性質について、その材料選定上の意義を述べる。

(1) 物理的諸性質

いくつかの主要な物性の中で融点は最も基本的な性質の1つである。すなわち、使用雰囲気との反応を別にすれば、融点の高いものほど高温で使用可能である。図2は主要な耐熱性基礎材料の融点あるいは分解温度を示したもので、我々がよく用いるFe、NiおよびCoなどよりも融点の高い多くの材料があることがわかる。

熱膨張係数、熱伝導度、比熱、密度といった性質は、一般に第二義的な重要性があり、材料

選定においては他の性質と関連させて考慮される。例えば、温度差を生じたことにより発生する熱応力は上述の物性と密接に関連している。

(2) クリープおよびクリープ破断性質

クリープとは材料の負荷状態における時間依存性のある変形のことを指しているが、この特性を評価するための試験は通常、一定温度、一定荷重で行なわれ、材料の変形量すなわちひずみと時間の関係が求められる。すなわち、図3(a)に示す曲線が得られる。このひずみ速度を時間軸に対してとると(b)のようになる。また、応力は一定にして試験温度が異なると(c)、温度一定で応力をかえると(d)のようになる。これらのデータを材料選定に用いるために、従来より負荷応力の対数を縦軸にとり、一定の制限ひずみまたは破断に達するまでの時間の対数を横軸にとって示すいわゆる Design Curve が作成されている。図4は破断の場合の曲線を示したものである。これは機器に要求される寿命に対して、設計応力をいくらにすれば

表4 耐熱合金に要求される諸性質とその因子

種別	特性	要求事項	因子																	
			原子組成	固溶量	結晶粒	析出物	格子欠陥	マクロ欠陥	表面腐	加工										
物理的性質	融点	高いほどよい	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
	密度	小さい方がよい	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
	比熱	大きい方が熱衝撃に対する抵抗大	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○
	ヤング率	小さい方が発生熱応力は小さくなる	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
	電気抵抗	電熱用として用いる以外特に重要でない	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱膨張係数	小さい方がよい。熱応力に關係する	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱伝導率	大きい方がよい。熱応力を小さくする	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	自己拡散係数	小さい方がよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	短時間引張性質	高温において耐力引張強さが伸ばれは大きいほどよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	クリープ破断性質	高温において強度は高く破断伸びは大きいほどよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	低周波熱疲労性質	高温において長寿命ほどよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	高サイクル疲労性質	室温から高温迄の疲労強度の高なこと	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐熱衝撃性	急激な温度変化に対する抵抗は大きいほどよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
靱性	衝撃値高く破壊靱性値も大きいこと	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
機械的性質	耐摩耗性(耐エロージョン性)	大きいほどよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐高温度酸化性	腐食速度の小さいほどよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ガス腐食性	同上	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	化学的性質		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
組織	特殊雰囲気に対する抵抗	バジウムタングステンやホッソロジによく耐えること	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面安定性	表面は不活性なほどよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	均一性	均一なものかよし。しかし場合により方向性があつてよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	安定性	長時間高温におかれても変化の少ないほどよい	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
製造性	溶解性	溶解が容易であること	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	鑄造性	鑄造が容易であること	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱間加工性	加工性良好なること	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	冷間加工性	加工性良好で延性の大きいこと	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	接合性	溶接性、ろう付け性がよいこと	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	機械加工性	加工容易なこと	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面処理性	コートイングがせやくやすいこと	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ 制御可能 ● 程度制御可能 ○ 制御不可能又は不明

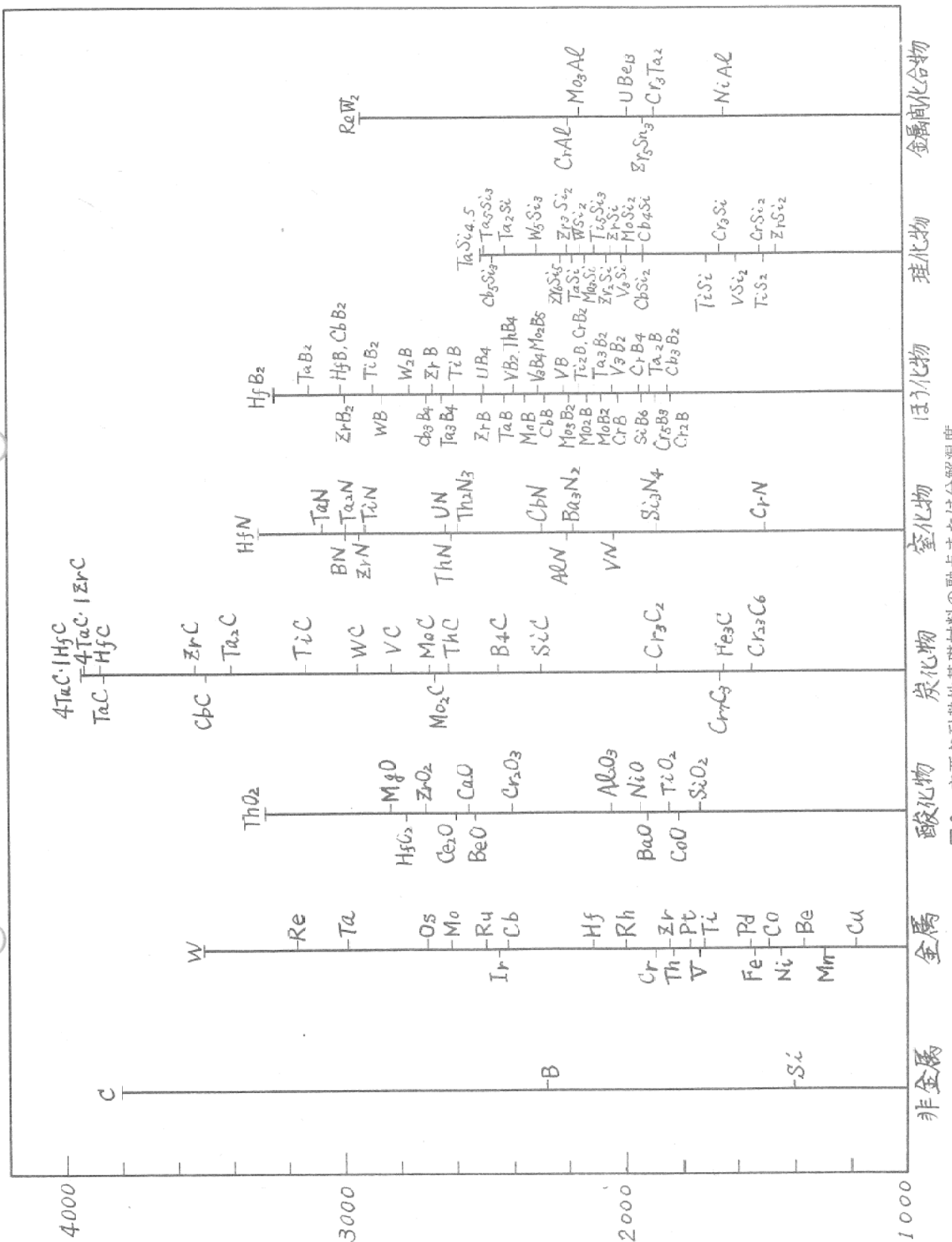
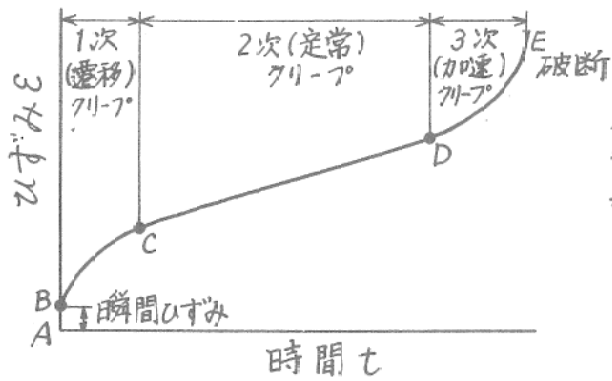
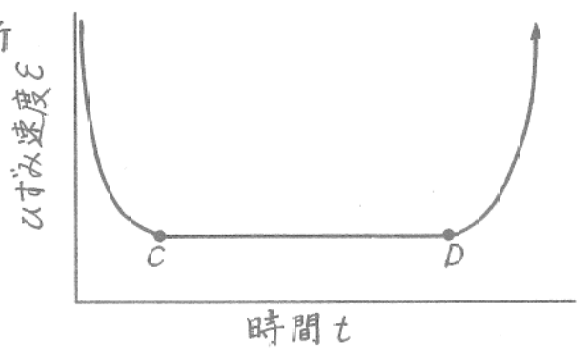


図2 主要な耐熱性基礎材料の融点または分解温度

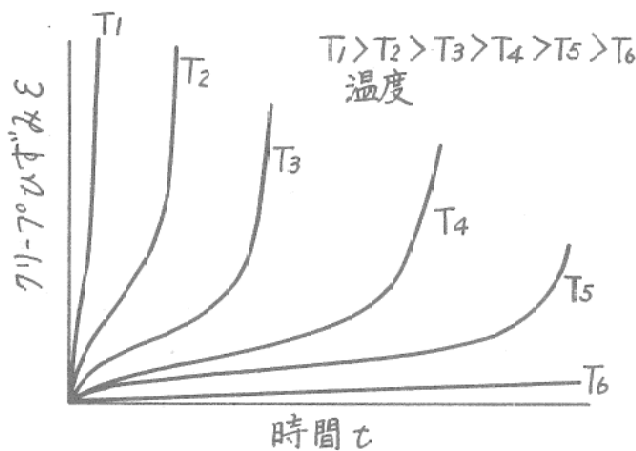
↑ 分解温度または融点



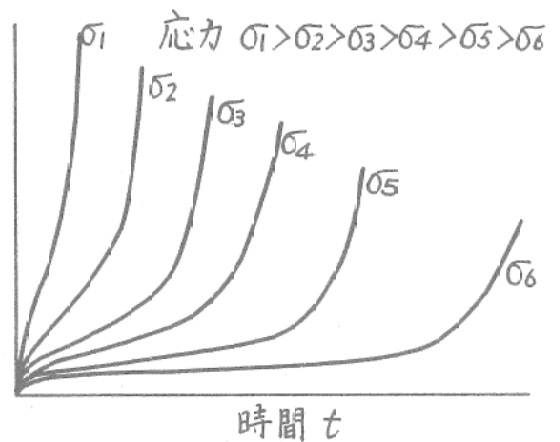
(a) クリープ曲線 (一定荷重, 一定温度)



(b) クリープ速度の時間的变化



(c) クリープ曲線に及ぼす温度の影響



(d) クリープ曲線に及ぼす応力の影響

図3 クリープ試験におけるクリープひずみと時間の関係 (Schematic に示した)

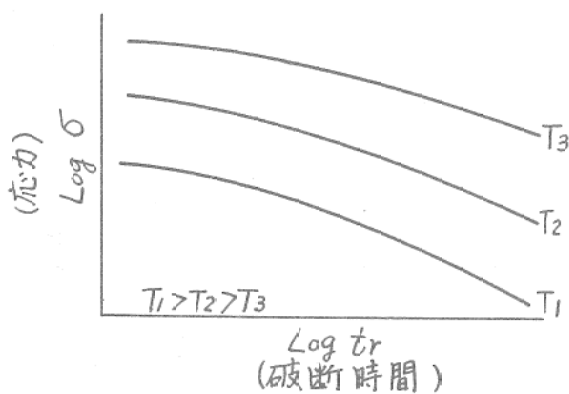


図4 クリープ破断データより得られた応力-破断時間曲線

よいかかわるため実際的に有用なものである。しかしながら、この方法をとる限り相当な時間と労力を費すクリープ試験ないしクリープ破断試験を精力的にかつ永久に続けなければならない。

クリープ現象が熱活性化過程により支配され

ることは実験上の証拠により示されており、クリープ速度は一般に次式で与えられる。

$$\dot{\epsilon} = f(\sigma, T, st) \exp - \{ \Delta H(\sigma, T, st) / kT \}$$

ここで ΔH はクリープの活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 σ は応力、 st は組織因子にもとづく項である。この st は表4で示した特性因子にあたる。クリープ速度に及ぼす特性因子の影響がある程度定量的に与えられるようになれば、試験を行わずしてクリープ強度の予測が可能となる。そうならば ΔH が選定因子となるかも知れない。

(3) 疲労性質

くり返し応力のかゝる場合の強度特性としては、応力レベルの低い高サイクル疲労と降伏点または耐力以上の大きな応力が加わる低サイクル疲労に分けられる。前者の場合、高温では疲労限は示さなくても耐久限を求めることができる。これは短時間引張性質と比較的より相関を

示すので、試験データがなくてもおよその推定が可能である。

低サイクル疲労の場合には、塑性ひずみ振巾と破断までのくり返し数の間に次の式で示される関係のあることが明らかにされている^{4) 5)}。

$$N_f^\alpha E_p = C$$

ここで、 N_f は破断迄のくり返し数、 E_p は塑性ひずみ振巾、 α および C は定数である。

温度の変化がある機器では、温度差にもとづく膨脹量の差によって熱応力が発生し、いわゆる熱疲労現象を生ずるので、これに対する材料の抵抗力を評価するのに高温低サイクル疲労特性を用いることが多く、近年、とくに重要視されるようになった性質である。

(4) 耐熱衝撃性

急激な温度変化によって発生する熱応力に対する材料の抵抗力を示す方法として熱衝撃係数というものがある⁶⁾。すなわち、

$$K = k\sigma_B / E\alpha \quad \text{第一の熱衝撃係数}$$

$$K = \alpha_B / E\alpha \quad \text{第二の熱衝撃係数}$$

ここで、 k は熱伝導度、 σ_B は引張強さ、 E はヤング率、 α は膨脹係数である。これらは主として脆性材料に適用されるもので耐熱合金にそのまま適用できない。むしろ、延性材料においては熱衝撃が1回で破壊に至ることはなく、くり返されることにより亀裂を発生。いわゆる熱疲労になっている。したがって、耐熱合金においては熱衝撃特性は熱疲労の特殊な場合と考えて取り扱ってよいと思われる。

(5) 組織安定性

耐熱合金は高温で使用中に種々の組織変化が生じ、当初の機械的性質を維持しえなくなったりすることがしばしばある。とくに超耐熱合金において γ' の粗大化やTCP相の析出による脆化を生じやすい。耐熱合金としてすぐれているためには、長時間にわたって組織が安定していることが必要である。

電子論に基礎をおいた合金の組織安定性の評価法として、BoeschおよびSlaney⁷⁾またはWood-yatt, Sims および Beattie⁸⁾ によって開発されたPHACOMPがある。これは合金が815℃において長時間加熱されたとき、 σ を折出するか否かを判定するものである。これの詳しい解説は別

にあるので^{9) 10)}、計算の順序のみ図5に示す。この方法はまだまだ欠点が多いので、今後とも改良されていくものと思われる。

(6) 耐食性

耐熱合金に要求される耐食性は、一般的なものから特殊なものまで広範囲にわたるが、最も一般的なのが耐酸化性である。酸化によって生成するスケールの厚さと時間との関係を表わす法則には、1) 直線則、2) 放物線則および3) 対数則がある。いずれの法則にしたがうかを定める因子には、 Md / nmD やスケールの相対的厚さなどが含まれる。ここで M および D はスケールの分子量と密度、 m と d は金属の分子量と密度、 n はスケール物質の分子式中に含まれる金属原子の数である。 $Md / nmD > 1$ のとき、スケールは保護性をもつ。耐熱合金は多くの場合、耐酸化性の向上に著しい効果のある Cr が添加されており、この添加量が耐酸化性の1つの目安となると考えられる。

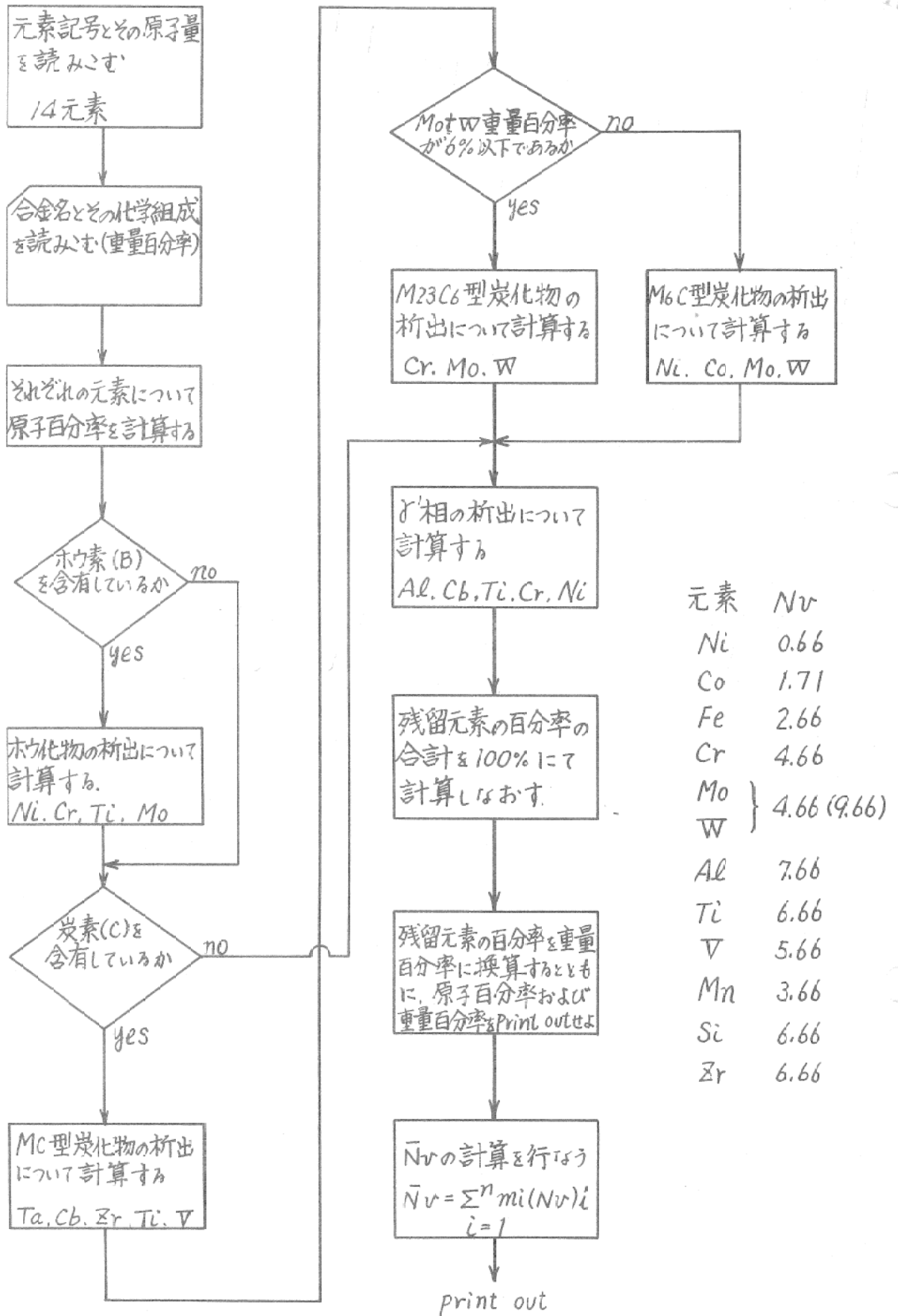
そのほか、サルファーアタック、バナジウムアタック、ホットコロージョンといった特殊な条件下での腐食に対して考慮を払わなければならないが、これについては紙面の関係で別の機会にゆずりたい。

IV. 超耐熱合金の評価

前節で述べた主要な性質に対し、合金の化学組成や組織の状態が如何に影響するかをある程度定量的に知ることができれば、合金の選定は容易になると考えられる。しかしながら、実際には多くの因子が交錯しているので、それらを解きほぐすことは容易ではない。また、新しくシステマティックな実験を行なうには時間と労力を伴うので、すでに得られているいくつかのデータを新しい見方で十分解析することにより、そこに横たわる法則性を知ることができる可能性がある。ここでは主として高温におけるラプチャー強度について特性因子の影響を検討する。

(1) 合金元素による評価

図6は現用の超耐熱合金を化学組成の方からグループ分けしたものである。合金のベースは Fe, Ni および Co であるが、例外なく Cr が添加されており、さらに、1) $Ni-Co-Mn$ の相互



元素	Nv
Ni	0.66
Co	1.71
Fe	2.66
Cr	4.66
Mo	4.66 (9.66)
W	
Al	7.66
Ti	6.66
V	5.66
Mn	3.66
Si	6.66
Zr	6.66

図5 PHACOMP プログラムのフローチャート (Nv-bar の計算のみ)

超耐熱合金

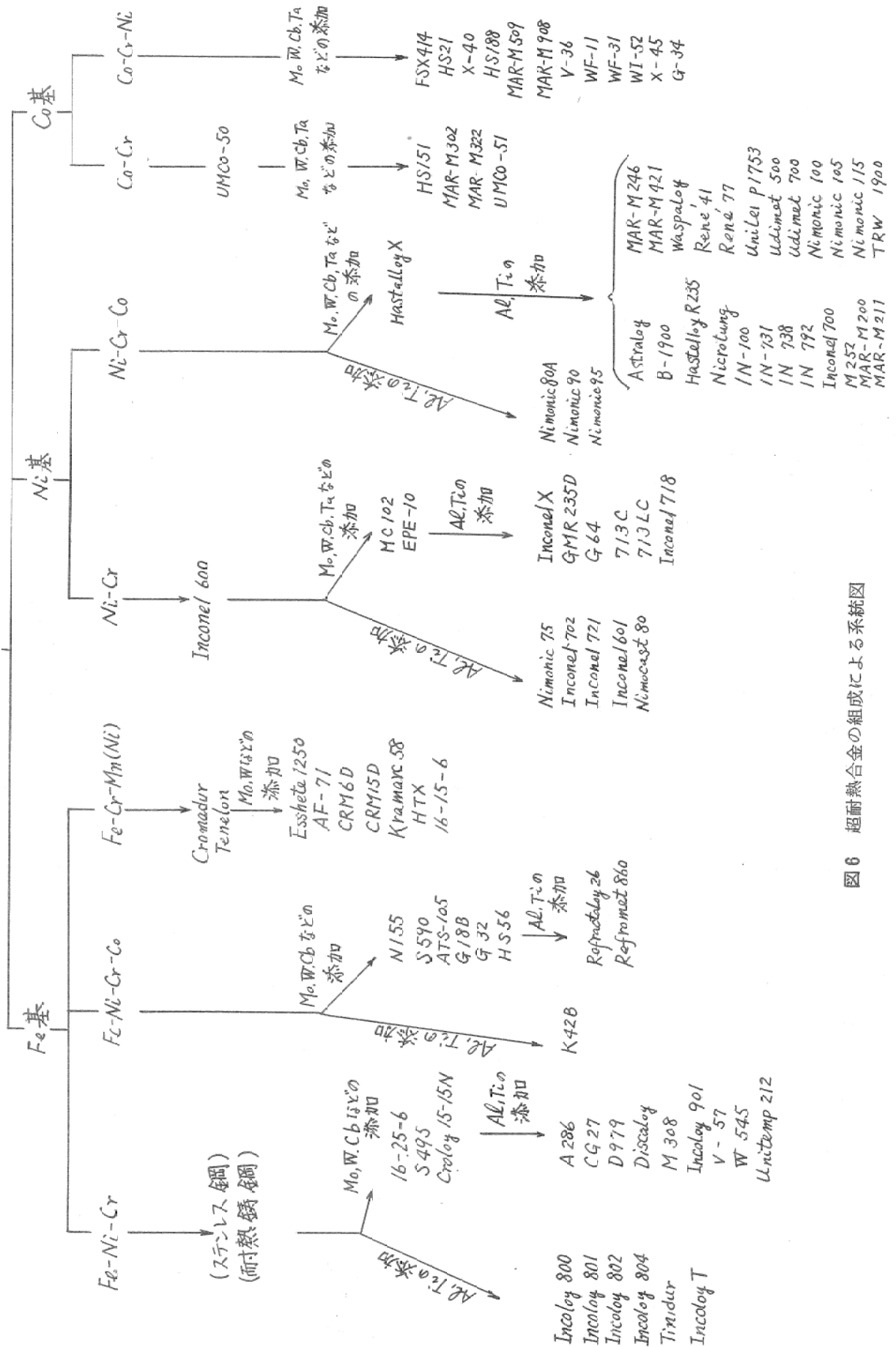


図 6 超耐熱合金の組成による系統図

置換、2) AlおよびTi添加による析出硬化および3) Mo, W, Nb, Taなどの添加による固溶強化がなされている。合金開発の初期においては、主としてAlおよびTiの複合添加による析出強化が発展し、合金中の (Al+Ti)量は1960年頃10%にも達したが、製造性の点から現在では約7%程度におちついている。図7は比較的古い合金の815°C10³ hrラプチャー強度と(Ti+Al)量の関係を示したもので、(Al+Ti)量の多いものほどラプチャー強度も高い。

最近AlおよびTi添加による析出強化に変わり、W, Moなどを大量に添加した合金が開発されるようになった。図8は(Al+Ti)量が約7%付近の合金について、(Mo+W)量とラプチャー強度との関係を示したもので、(Mo+W)量の増加とともにラプチャー強度も増大する。

また、Crは従来耐酸化性の点から例外なく約10%以上は添加されるのが普通であったが、近年、ラプチャー強度を向上させるために一部低Cr合金が開発されている。図9はCr含有量とラプチャー強度を示した。

合金元素の役割は周期率表の族単位でよく説

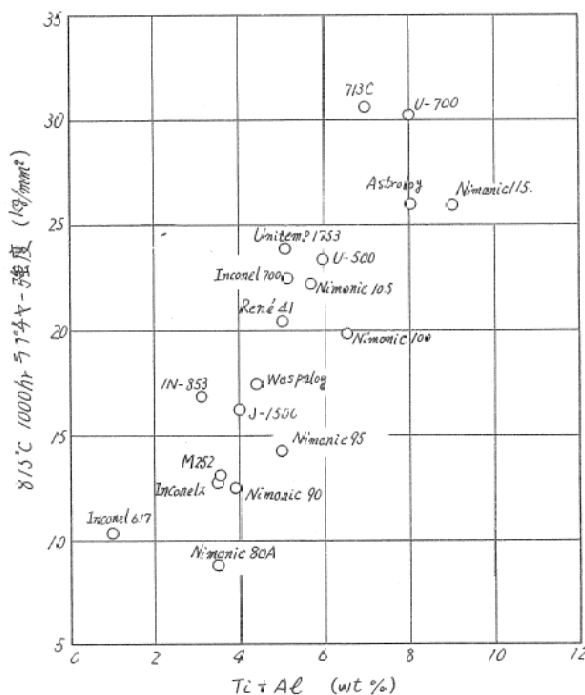


図7 Ni 基合金の815°C-1000hr ラプチャー強度と (Ti+Al) 量の関係

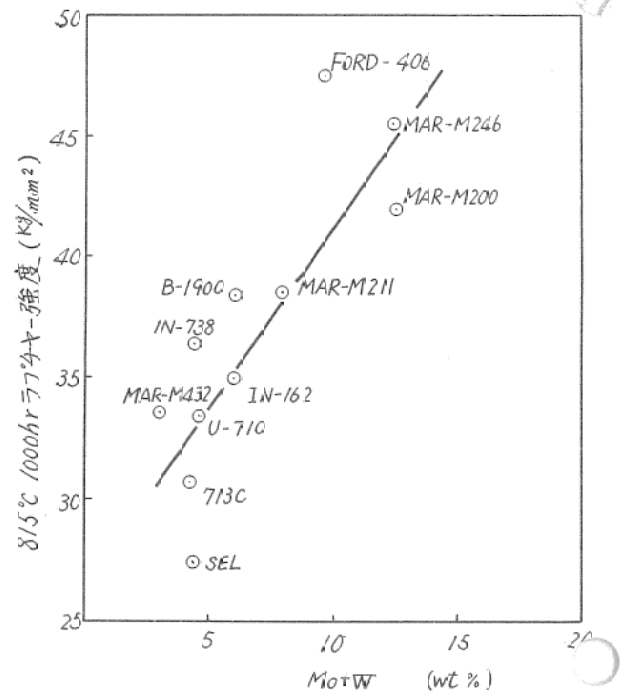


図8 Ni 基合金の815°C-1000hr ラプチャー強度と (Mo+W) 量との関係 (但し Al+Ti ≈ 7%のもの)

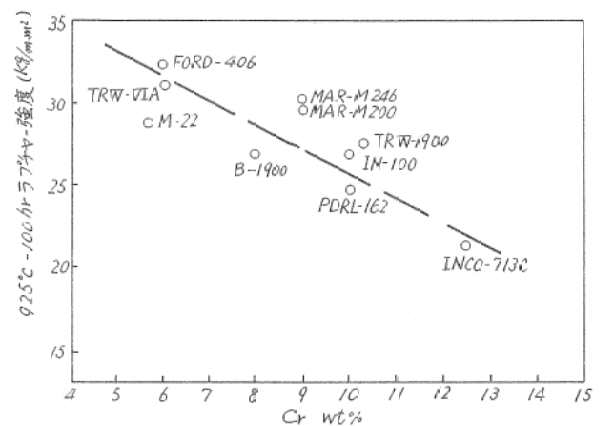


図9 Ni 基合金のラプチャー強度と Cr 含有量との関係

明される¹¹⁾。表5は超耐熱合金における合金元素の役割をまとめたものである⁹⁾。

(2) 析出物による評価

超耐熱合金に含まれる相はおよそ次のように分類される。

- マトリックス…………… γ 相
- 炭化物…………… $MC, M_7C_3, M_{23}C_6, M_6C$
- ほう化物…………… M_3B_2
- GCP…………… γ' 相
- TCP…………… $\sigma, Laves, \mu, \beta, etc$

これらの中で最も強度に寄与する相は γ' であ

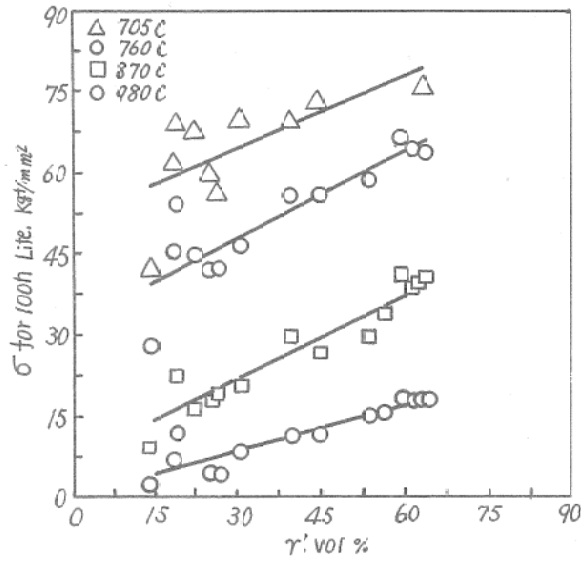


図10 耐熱合金のラプチャー強度に及ぼす r' 量の影響

る。 r' は $Ni_3(Al, Ti)$ で示されるユニークな金属間化合物であり、とくに高温において強度が高くなる¹²⁾。図10は合金のラプチャー強度に及ぼす r' 相の量を示したもので、14~60% r' の範囲において、その体積率が增大するにしたがって、ラプチャー強度は直線的に増大している。

炭化物は、それが粒内全般に均一に析出する場合は強化に寄与するが、 r' 相には及ばない。高温では凝集粗大化してその強化作用を失う。また粒界に析出して延性を害するので注意を要する。

ほう化物は粒界に偏析し、粒界拡散を遅らせる効果があるが、あまり多量になると好ましく

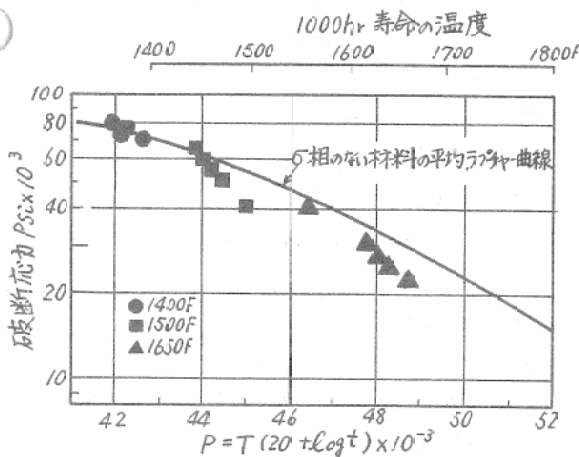


図11 σ 相を有するIN-100合金の破断試験結果 (E. W. ROSS)

電子空孔濃度数

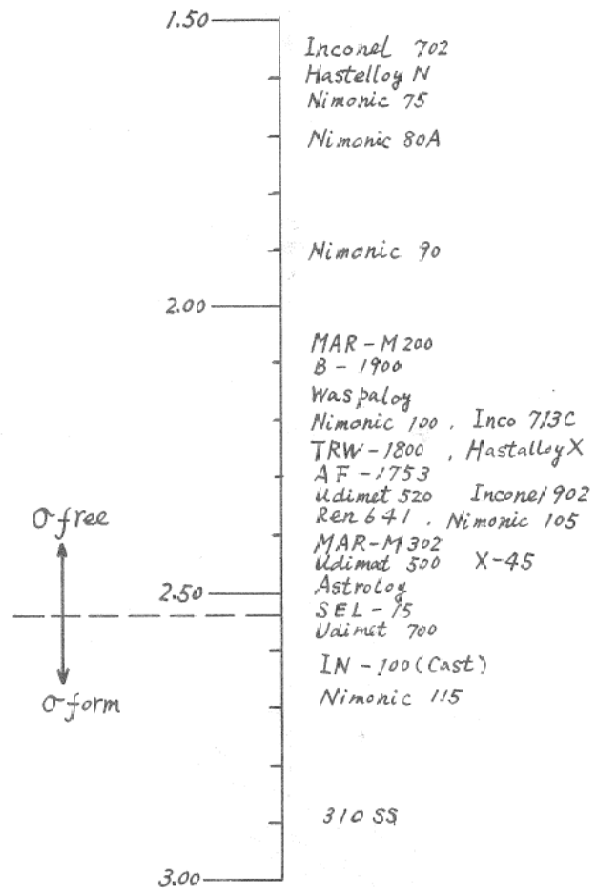


図12 超耐熱合金の電子空孔濃度数

ない。

耐熱合金を高温で長時間使用する際に、とくに問題となる析出物はTCP相と称される脆い相である。この代表格が σ 相で、図11に示す如く σ 相が存在するとラプチャー強度が低下する場合がある。しかし、形態や析出量によっては機械的強度をそこなわない場合もある。

(3) 電子空孔濃度数

σ 相は r' や炭化物などの析出したあとのマトリックスから $Ax \cdot By$ として析出してくる脆化相である。ここでAはMnより左側の遷移元素、Bは右側の遷移元素である。 σ 相がその合金において析出するかどうかは重要な問題であるので、すでに並べた電子空孔濃度を求めてその可能性がチェックされている。すなわち、合金の平均電子空孔濃度数 \bar{Nv} はマトリックスに含まれる元素の Nv 値にその原子分率 M_i を掛けて合計したものである。

表5 超耐熱合金における合金元素の役割

元素	族	Nu	入り位置 ○●△	Niの原子 数に對する 差(%)	γ _{SS}	γ'				不安定性			炭化物					安全 粒界			
						Vol %	Γ	γ _{SS}	正-歪 ひずみ	粗大化	γ'→γ	γ'→δ _{βct}	γ'→Ni ₃ Nb	815°C		980°C					
Co	VIII	1.71	○	+1	↑W	↑M	—	↑W	nil	nil	—	—	—	—	—	—	—	—	—	↑	
Fe	VIII	2.66	○	+3	↑M	↑S	—	↑W	↓	nil	—	—	—	↑W	↓W	—	—	—	—	—	
Cr	VIa	4.66	○	+3	↑S	↑S	—	↑S	↓	↓	—	—	—	↓M	↑M	↓M	↑S	↓S	—	—	
Mo	VIa	4.66	○	+12	↑S	nil	—	↑S	↓	↓	—	—	—	↑S	↓S	—	↓S	↑S	—	↑	
W	VIa	4.66	○	+13	↑S	↑M	—	↑S	↓	↓	—	—	—	↑M	↓M	—	↓S	↑S	—	—	
Y	Va	5.66	○	+5	↑W	↑M	—	nil	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Nb	Va	5.66	●	+18	—	↑S	↑	↑M	↑	↓	↑	↑	↑	↑S	↓S	—	—	—	—	—	
Ta	Va	5.66	●	+18	—	↑S	↑	↑M	↑	↓	↑	↑	↑	↑M	↓M	↑S	↑S	↓S	—	—	
Ti	IVa	6.66	●	+9	—	↑S	↑S	↑S	↑	↑	↑	↑	↑	—	—	—	↑S	↓S	—	—	
Al	IIIa	7.66	●	+6	↑S	↑S	—	↓	↓	↑	—	—	—	—	—	—	↓S	↑S	↓S	—	
B	IIIa	—	△	-21	—	—	—	—	—	nil	—	—	—	—	↓**	—	—	—	—	—	↑
Zr	IVa	6.66	△	+28	—	—	—	—	—	nil	—	—	—	—	↓**	—	—	—	—	—	↑
C	IVb	—	△	-27	—	—	—	—	—	↑	—	—	—	↑	↑**	—	—	—	—	—	↓
Mg	IIa	—	△	+29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	↓**	—	—	—	—	—	↑

* ○γ ●γ' △粒界 ** 粒界で
W弱い、M.中間 S強い ↑増大 ↓減少
SS = 固溶体強化

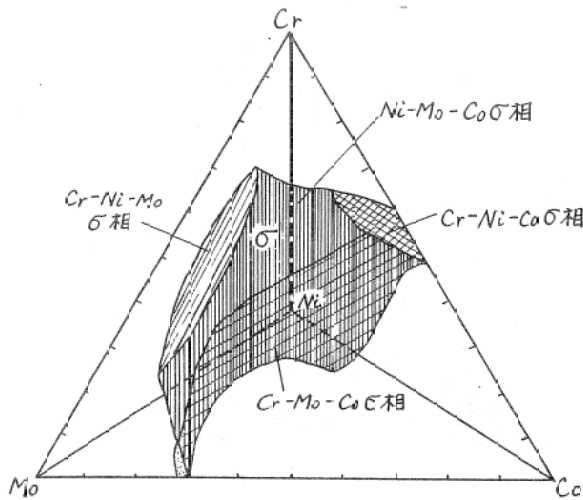


図13 1300°CにおけるMo-Cr-Co-Ni元素系の状態図(Cr-Co-Mo, Ni-Cr-MoとCr-Ni-Co系の1200°Cのデータより外挿)

$$\bar{Nv} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n} (Nv)_i M_i$$

図12に実用超耐熱合金の電子空孔濃度数を示す。図中σfreeの領域にある合金においても、鑄造合金の場合はσ相の析出が認められており、あまり合わないといわれている。最近では、従来の方法を改良した新しい手法が提案されている。いずれにせよ、この問題は多元系状態図の助けをかりてアプローチすることが必要である。図13はMo-Cr-Co-Ni 4元素系におけるσ相領域を示す。

V. あとがき

本稿では耐熱合金の選定を行なう際の考慮す

べき因子を中心に述べたが、まだまだ不明確な点が多く、具体的な選定システムを作るには時間がかかると思われる。今後さらにこのアプローチをすすめるためには、膨大な情報の処理、加工が必要であり、また新しいデータの蓄積も必要である。しかし、多少不完全であっても、実際に使用可能な選定システムを作って試用してみることも必要ではないかと思われる。

参考文献

- 1) H.R. Clauser, R.J. Fabian and J.A. Mock; Materials in Design Engineering 62(1695) 109
- 2) W.M. Duke; Metal Progress (1970-Jan)30
- 3) G. Schoeck; Creep and Recovery (1956) A.S. M.
- 4) L.F. Coffin; Trans. ASME 76 (1954)931
- 5) S.S. Manson; NACA TN 2933(1954)
- 6) W.R. Buessem and E. Bush; J. Am. Ceram. Soc. 38 (1955)27
- 7) W.J. Boesch and J.S. Slaney; Metal Progress 86(1964)109
- 8) L.R. Woodyatt, C.T. Sims and H.J. Beattie; Trans. AIME 236(1966)519
- 9) R.F. Decker; Steel Stengthening Mechanism Symposium, Zurich, (1969)
- 10) C.S. Barrett; J. Inst. Met. 100(1972)65
- 11) C.T. Sims; ASME pub. 70-GT-24(1971)
- 12) R.G. Davies and N.S. Stoloff; Trans. AIME 233(1965)714