

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01731

研究課題名(和文) Alフリー高強度Ni基耐熱合金の創成 六方(斜方)晶系金属間化合物の析出制御

研究課題名(英文) Development of a new type of high strength Ni based heat resistant alloys by controlling the precipitation of hexagonal (orthorhombic) intermetallic compounds

研究代表者

小林 覚 (Kobayashi, Satoru)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：60455847

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：ジェットエンジンや発電プラント用ガスタービンの高温化と製造性を両立する新たなAlフリー高強度Ni基耐熱鍛造合金の創成を目指し、熱的に安定なNi₃M相(δ-Ni₃Ti(六方晶系)およびδ'-Ni₃Nb(斜方晶系))のδ-Ni(fcc)固溶体相間の格子ミスフィットと析出形態の関係を調べ、以下の知見を得た：Ni-Cr-Mo-Ti系およびNi-Cr-Mo-Nb系におけるδ/δ'およびδ/δ'2相間の格子ミスフィットは析出の生じる高温域において組成制御可能である。両相の析出形態の支配因子として、母相/析出相間の界面・弾性歪エネルギーの他、化学的駆動力および粒界の易動度等の因子が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題により得られる成果は、母相/析出相間の格子ミスフィットと析出モード、析出形態、及び析出物の安定性の関係に関する金属物理学の学問領域の理解に貢献するとともに耐熱材料全般の強化基盤技術の深化を促し、従来使用されているNi基鍛造合金の強度設計手法・寿命評価法の向上を通じてジェットエンジンや発電プラント用ガスタービン等の熱機関の高効率化・長寿命化・省資源化に貢献する。

研究成果の概要(英文)：Relationship between the precipitation of delta-Ni₃Nb (D0a) phase and eta-Ni₃Ti (D024) phase and the lattice misfit between the delta(eta) phases and the Ni (fcc) matrix phase were investigated in model Ni-Cr-Mo-Nb and Ni-Cr-Mo-Ti based alloys to aim at designing polycrystalline Ni based alloys with better temperature capability. Discontinuous precipitation (DC) tends to occur at lower temperatures while continuous precipitation (CP) dominates at higher temperatures in the two alloy systems. The addition of Mo promotes CP with respect to DC while that of Ti promotes DC rather than CP in delta phase precipitation alloys. A replacement of Ti with Mo promotes CP with respect to DP in eta phase precipitation alloys at 800 degree C. The observed effects are discussed in terms of chemical driving force, interfacial energy between the matrix phase and the delta(eta) phases, and coherency strain caused by the formation of the metastable phases prior to the formation of delta(eta) phases.

研究分野：構造用金属材料

キーワード：組織制御 耐熱合金

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

発電プラントや航空機エンジン用ガスタービンでは、低環境負荷・省資源化の社会的ニーズにより、高効率化が絶えず求められ、高温部材の更なる耐熱化が要求されている。上記用途の高温部材には、 γ -Ni₃Al(L1₂)または γ '-Ni₃Nb(D0₂₂)金属間化合物相の整合析出により強化された Ni 基超合金が現在使用されている。

γ 相強化型 Ni 基超合金では、 γ 相の体積率の増加、格子ミスフィットの制御、単結晶化等による高温化手法が確立され、ブレード等の鋳造材としては 1000°C 以上での使用が可能となっている。しかし、 γ 相の体積率を増加させた合金は、強度が向上する反面、高 Al 濃度に起因して加工性(鍛造性、2 次加工性、溶接性)が低下するため、タービンディスク等の鍛造部材への適用には問題がある。最近、積層造形法による成型法が注目されているが、従来合金に含まれる Al と酸素の高い親和性に起因した欠陥等の発生により、通常の製造法(鋳造/鍛造)と同等の強度が出ない問題が生じている。

γ '相強化型 Ni 基超合金は、その優れた製造性によりタービンディスク等の鍛造材として広く使用されている。しかし、この合金の高温強度は、強化相である γ '相の熱力学的安定性に強く依存し、その安定性を向上させようとする研究が欧米において長年盛んに行われてきたが、使用温度(現状 650°C 以下)の大幅な向上は達成できていないのが現状である。

以上のような背景を鑑み、応募者の研究グループでは、従来の γ 相による強化に拠らず(Al を使用せず)、また、 γ '相のような準安定相を強化相とせず耐熱性と製造性を両立する新たな高強度 Ni 基耐熱鍛造合金の創成を目指した研究に着手している。その強化指針として、本研究では、熱的に安定な Ni₃M 型金属間化合物である η -Ni₃Ti (D0₂₄) および δ -Ni₃(Nb, Mo) (D0_a)相の析出を利用する。これらの金属間化合物相は、従来の Ni 基超合金においては、強化相の γ '相や γ 相を侵食しながら粗大な板状(針状)形態で生成し、これらの相を強化相として利用するには、 γ '相強化型 Ni 基超合金においてなされているように、析出物の形態、体積率、安定性などの組織制御が必要不可欠である。特に、fcc 母相中に板状で析出する六方晶系または斜方晶系析出物による強化を図る際には、析出物に沿って生じる母相の変形及び破壊に対する抵抗を高める必要があり、析出相の粒内・粒界での析出形態の制御と共に母相中の応力状態の制御が重要となる。具体的には、析出密度と体積率を増加させ、かつ母相内に圧縮応力を導入させる組織制御が好ましい。

2. 研究の目的

上記のような学術的背景を鑑み、本研究では、 η -Ni₃Ti (D0₂₄)および δ -Ni₃(Nb, Mo) (D0_a)と γ -Ni 固溶体相間の格子ミスフィット制御およびその制御による析出制御基盤技術の構築を目的とする。具体的には、 η/γ および δ/γ 2 相間の格子ミスフィット制御が可能と考えられる Ni-Cr-Mo-M (M: Ti, Nb) 4 元系において下記の研究項目を実施する:

- ① 広い組成範囲の η/γ および δ/γ 2 相間の相平衡の決定
- ② 同 2 相間の格子ミスフィットの組成依存性の評価
- ③ 組織形成および組織安定性に及ぼす格子ミスフィットの効果の評価

3. 研究の方法

① 相平衡の決定

上記2種類の合金系における相平衡を申請者が独自に考案した複合拡散対法を用いて実験的に決定する。複合拡散対法では、3種類の2元系合金を拡散接合し、高温側での拡散熱処理により、Cr、Mo および M 元素の濃度傾斜を γ -Ni 母相中に導入し、その後、低温側での長時間の熱処理により濃度傾斜を持つ母相中に Ni₃M 相を析出させる。析出熱処理時間を変化させた熱処理材において母相と Ni₃M 相の組成分析を実施し、その結果に基づいて各4元系の広い組成範囲における相平衡を決定する。得られた結果は、数種類の化学組成のバルク合金を準備し、通常の熱処理法により得られる結果により比較検証する。

② 格子ミスフィットの測定

両4元合金に対して、 γ /Ni₃M 相界面における高温における格子ミスフィットを熱膨張測定および高温 X 線により評価する。熱膨張測定では、等温時効による γ 母相からの Ni₃M 相の析出に伴う合金試料の膨張・収縮を捉え、800~1000°C における格子ミスフィットの化学組成依存性を調べる。この際、 γ /Ni₃M 2相が平衡する種々の合金および格子ミスフィットの報告値が存在する既存の Ni 基超合金を用い、第2相の析出熱処理後の体積率の実測値と熱膨張(収縮)率から格子ミスフィットを見積もる。高温 X 線では、熱膨張測定と同一の試料を用いて高温における γ /Ni₃M 両相の格子定数を測定し、得られた格子ミスフィットの値を熱膨張測定による結果と比較検討する。

③ 組織形成の検討

②と同一の合金及び補足合金を用いて、等温時効による粒界および粒内における組織形成を調べ、組織形態及び組織安定性に及ぼす格子ミスフィットの効果を検討する。また、クリープ試験による内部応力測定を行い、格子ミスフィットの効果の評価を試みる。

4. 研究成果

① 相平衡の決定

η/γ 2相間の広い組成範囲における相平衡の評価では、複合拡散対法を用いてNi-Cr-Ti-Mo 4元系

の900°Cにおける相平衡を実験的に調べ、(1)η相と2相平衡するγ相は、Cr濃度に依存せず最大で約9 at.%のMoを固溶するが、最大量のMoを含むγ相中のTi濃度はCr濃度の増加に伴い約6 at.%から3 at.%に低下すること、(2)Mo及びCrはη相に対してγ相により多く分配すること等を明らかにした (Fig. 1)。

Ni-Cr-Mo-Nb 4元系のCr濃度20at.%付近、900°Cにおける相平衡を複合拡散対法により実験的に調べ、(1)δ/γ 2相域は約5 at.%のMo濃度まで拡張すること。(2)Moはδ/γ両相にほぼ等分配することを明らかにした (Fig. 2)。

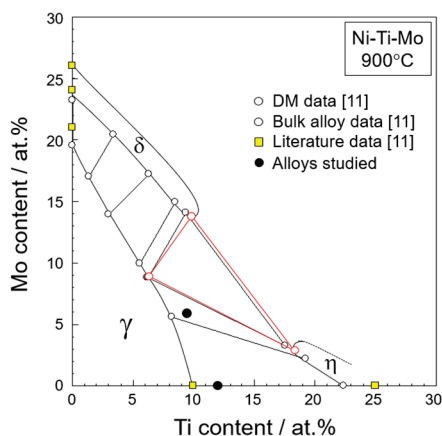


Fig. 1 Ni-Mo-Ti 3元系の900°C等温断面図

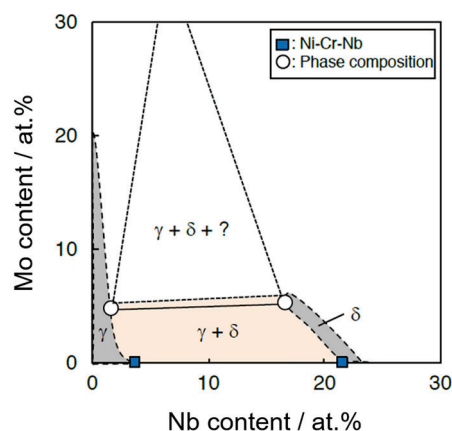


Fig. 2 Ni-Cr-Mo-Nb 4元系の900°C等温断面図

②格子ミスフィットの測定

同2相間の格子ミスフィットの組成依存性を評価では、(1)γ/η相間の格子ミスフィットはTiのMoによる置換に伴い減少し、最密方向の値は約0.9%から0.5%まで、最密面間隔方向の値は約0.7%から0.3%まで減少すること、(2)同格子ミスフィットはCr濃度及び温度の増加により単調に減少することを室温におけるX線回折および熱膨張測定により見出した (Fig. 3)。

Ni-Ti系合金におけるη/γ 2相間の格子ミスフィットを、室温X線回折と単相合金の熱膨張測定の組み合わせにより評価する手法および2相合金の高温X線測定により調べ、同合金におけるη/γ 2相間の格子ミスフィットは温度上昇に伴い低下し、析出の生じる温度 (800°C) では、Moの添加に依らず室温に比べて0.6%程度低下することを明らかにした。また、格子ミスフィットを低減させた合金では、六方晶系金属間化合物が板状に連続析出した組織は高温で優れた組織安定性を示し、耐熱合金設計における格子ミスフィット低減化の重要性を確認した (Fig. 4)。

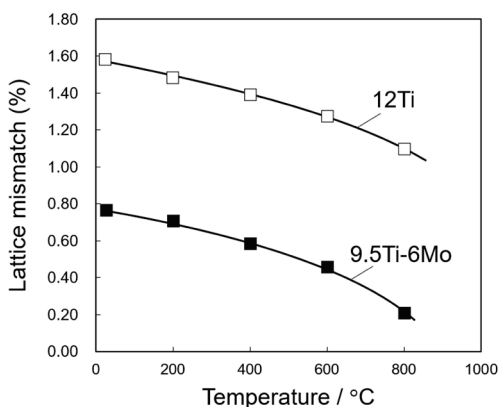


Fig. 3 γ/η相間の格子ミスフィットの温度依存性

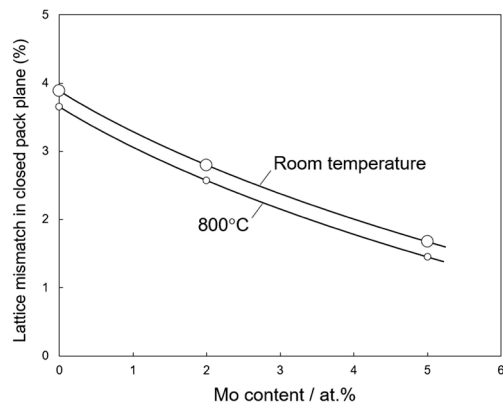


Fig. 4 室温および900°Cにおけるγ/η相間の格子ミスフィットのMo濃度依存性

③組織形成の検討

Ni-Mo-Ti

(1)γ/η相間の格子ミスフィットが比較的高いNi-Ti2元合金においては、900°Cにおいては連続析出が優勢であるが、800°Cにおいては粗いラメラ組織を形成する不連続析出が優勢となる。(2)同格子ミスフィットを低減した Ni-Ti-Mo3元合金においては、高温側では粒界移動の発生頻度は高まるが、両温度において連続析出が優勢となる。(3)母相/析出相間の格子ミスフィットの低下は、連続析出の析出頻度・速度を増加させ、不連続析出に対する連続析出の競争性を高める効果を持つことが推察された (Fig. 5)。

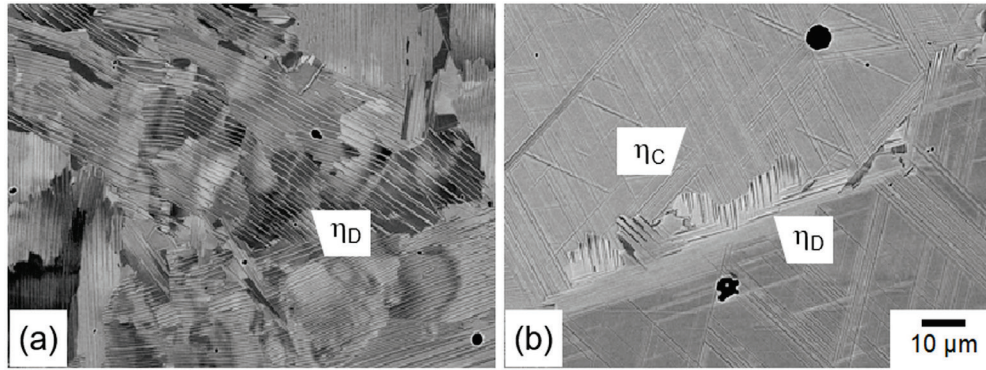


Fig. 5 η相の析出モードに及ぼす合金元素の効果:(a) Ni-12Ti, (b) Ni-9.5Ti-6Mo

Ni-Cr-Fe-Nb

δ/γ 2 相間の格子ミスフィットの異なる Ni-Cr-Fe-Nb 系合金において、δ 相の析出形態・速度に及ぼす同格子ミスフィットの効果を実験的に調べ、(1) Ni-Cr-Fe-Nb 系への Mo の添加は δ/γ 2 相間の格子ミスフィットを低下させ、δ 相の析出モードは不連続析出に対して連続析出が優勢になること (Fig. 6)、(2) 母相析出相間の格子ミスフィット変化による連続析出／不連続析出の競合は、母相／析出相間の界面・弾性歪エネルギーにより説明されるが、連続析出／不連続析出を支配する因子として化学的駆動力および粒界の易動度等の因子も重要となることを確認した。

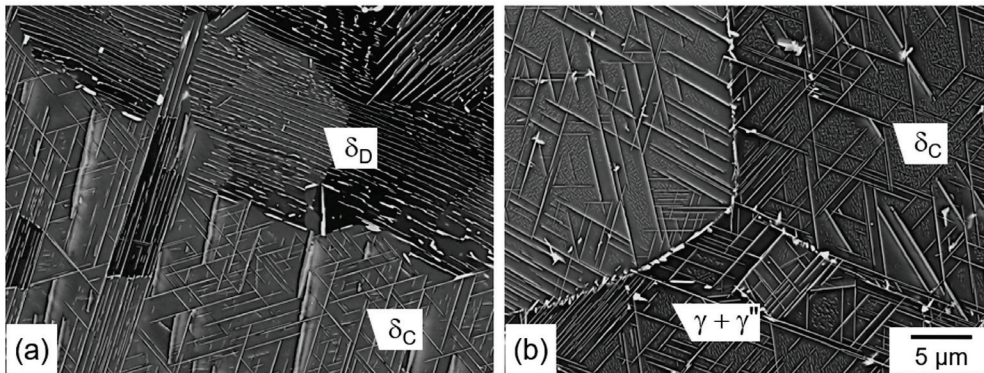


Fig. 6 δ相の析出モードに及ぼす合金元素の効果:
(a) Ni-22Cr-16Fe-3.5Nb, (b) Ni-22Cr-16Fe-3.5Nb-5Mo

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 岡本真幸, 鷺谷亨輔, 小林覚, 竹山雅夫	4. 巻 61
2. 論文標題 Ni 基合金における γ -Ni ₃ Ti 相の析出挙動に及ぼす合金元素の効果	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 学振123委員会研究報告	6. 最初と最後の頁 85/94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 鷺谷亨輔, 小林覚, 竹山雅夫, 佐藤順, 伊達正芳	4. 巻 61
2. 論文標題 γ 強化型Ni 基合金における組織形成に及ぼす合金元素の効果	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 学振123委員会研究報告	6. 最初と最後の頁 75/84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 渡邊六龍, 岡本真幸, 鷺谷亨輔, 小林覚	4. 巻 60
2. 論文標題 複合拡散対法を用いたNi-Cr-Ti-Mo 4元合金における γ -Ni/ γ -Ni ₃ Ti相間の相平衡の決定と格子ミスフィットの評価	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 耐熱金属材料第123委員会研究報告	6. 最初と最後の頁 97/104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大塚智樹, 小林覚, 竹山雅夫, 青木宙也, 上野友典	4. 巻 60
2. 論文標題 γ 強化型Ni 基合金における γ -Ni ₃ Nb 相の析出に及ぼす合金元素の効果	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 耐熱金属材料第123委員会研究報告	6. 最初と最後の頁 69-77
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoru Kobayashi, Tomoki Otsuka, Masao Takeyama, Chuya Aoki, Tomonori Ueno	4. 巻 x x
2. 論文標題 Grain boundary design using precipitation of γ -Ni ₃ Nb phase for Ni-based wrought alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of Joint EPRI-123HiMAT international conference on advanced in high-temperature materials	6. 最初と最後の頁 391-197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岡本真幸, 小林覚, 竹山雅夫	4. 巻 62
2. 論文標題 Ni基合金におけるNi ₃ M (M: Ti, Nb) 相の析出形態に及ぼす合金元素の効果	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 耐熱金属材料第123 委員会研究報告	6. 最初と最後の頁 61-71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Satoru Kobayashi, Tomoki Otsuka, Rikuryo Watanabe, Kyosuke Sagitani, Masaki Okamoto, Kako Tokutomi	4. 巻 x x
2. 論文標題 Alloying Effects on the Competition between Discontinuous Precipitation vs. Continuous Precipitation of delta(eta) Phases in Model Ni Based Superalloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Superalloys 2020	6. 最初と最後の頁 x x x - x x x
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Satoru Kobayashi
2. 発表標題 Effects of Mo additino on γ -Ni/ γ -Ni ₃ Ti lattice mismatch in Ni-base alloys
3. 学会等名 TMS annual meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 Ni基耐熱合金	発明者 小林覚	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-034163	取得年 2020年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------