

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630338

研究課題名(和文) 1200～1500 対応型Ni-Ir-Al-W基超耐熱合金の開発

研究課題名(英文) Development of Ni-Ir-Al-W-base superalloy for 1200C-1500C

研究代表者

大森 俊洋(Omori, Toshihiro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60451530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：L12構造Ni3Al(γ'相)をfcc基地相(γ相)中に析出させたNi基超合金は優れた高温強度を有する。一方、Ir-Al-W系には安定性の高いγ'相が存在する。本研究では、Ni-Ir-Al-W系に着目し、優れた高温強度を有する材料を開発することを目的として行った。Ni-Ir-Al-W系における3元系状態図及び4元系状態図を構築した。Ni-Al系にIrとWを同時に添加することでγ'相が安定化され、同時に融点も上昇することが判明した。また、既存のNi基合金に比較し、高い高温強度を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Ni-based superalloys strengthened by Ni3Al gamma-prime phase with the L12 structure show good high-temperature strength. It has been also found that gamma-prime phase exists in the Ir-Al-W system. This study was intended to develop Ni-Ir-Al-W alloys having excellent high-temperature strength. We determined the phase diagrams of the Ni-Ir-Al-W systems. It was found that the gamma-prime phase can be stabilized by addition of Ir and W to Ni-Al alloys and that the melting temperature also increases. The Ni-Ir-Al-W alloys show higher strength at higher temperatures compared with that in Ni-based superalloys.

研究分野：金属材料学

キーワード：耐熱材料 金属間化合物 相安定性 状態図

### 1. 研究開始当初の背景

L1<sub>2</sub>構造 Ni<sub>3</sub>Al (γ'相) を fcc 基地相 (γ相) 中に析出させた Ni 基超合金は優れた高温強度を有し、発電機や航空機の高温部材等に利用されている。耐用温度をより高温化させる研究開発が精力的に行われているが、融点が 1400 以下であることから、高温化には限界がある。

セラミックス材料は金属材料より耐熱性に優れ、窒化ケイ素や炭化ケイ素、複合材料などが高温構造材料として、自動車エンジン部品や内燃機関部品などで広く利用されている。金属材料では、ポスト Ni 基超耐熱合金として、Mo 基、Nb 基などの高融点金属をベースにした材料が研究されており、優れた高温強度を有する。セラミックスや Mo、Nb 合金の融点は約 2000 を超え、また、セラミックスはイオン結合あるいは共有結合性で結晶構造も複雑で、転位の生成や増殖に伴う塑性変形が生じにくく、破壊靱性が低い。Mo、Nb 合金も、靱性の点では Ni 基超合金に劣る。これら超高温材料と Ni 基超合金のカバーする領域には乖離があり、この中間領域での金属材料開発は十分に進んでいない。

近年、Ir-Al-W で L1<sub>2</sub> 構造の 3 元化合物 Ir<sub>3</sub>(Al, W) - γ' 相が出現する事を見出した。Ir (融点 2466) は高融点で Ir<sub>3</sub>(Al, W) の安定性は高く、Ni-Ir は全率固溶であることから、Ni<sub>3</sub>Al と Ir<sub>3</sub>(Al, W) を連続的につなぐ Ni-Ir-Al-W 系の合金設計が可能と考え、本研究の着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ni 基超耐熱合金の融点を低下させることなく、γ'相を安定化させることを目的として、Ni-Ir-Al-W 基合金の研究を行った。

(1) L1<sub>2</sub> 相の安定性と状態図の調査：Ni/Ni<sub>3</sub>Al から Ir/Ir<sub>3</sub>(Al, W) 側までの状態図を決定し、Ni 側から Ir 側まで連続的に γ / γ' 二相合金が設計可能かを明らかにする。

(2) 組織評価：Ni-Al-W に Ir を添加することで γ / γ' 組織がどのように変化するか、組織形態を調査し、高温材料として適切な合金設計・組織設計を行う。

(3) 機械的性質の評価：γ / γ' 組織の Ni-Ir-Al-W 系合金を設計し、Ir 添加量と高温強度の関係を明らかにする。

### 3. 研究の方法

状態図の決定のために、様々な組成の Ni-Ir-Al-W 合金をアーク溶解により作製し、主に 1300 と 1400 において平衡化熱処理を行った。組成分析は電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) を用いて行い、結晶構造の同定は X 線回折と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。また、γ' 相固溶温度や融点の測定には示差走査型熱量計 (DSC) を用いた。その際の冷却加熱速度は 10 /min とした。

γ / γ' 組織の観察は FE-SEM, TEM を用いて行った。機械的性質の評価は、室温におけるピッカース硬度試験機と室温から 1200 の温度範囲における圧縮試験により行った。

### 4. 研究成果

Ir-Al-W 系 3 元系状態図を実験的に決定した。図 1 は 1400 で 1008 時間熱処理した Ir-10Al-20W 合金の反射電子増である。EPMA による分析組成と図 2 に示す X 線回折により、γ' 相、β 相 (B2 構造)、ε' (D0<sub>19</sub> 構造) の三相であることがわかった。

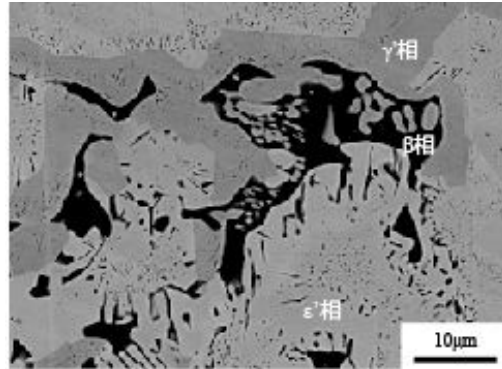


図 1. Ir-10Al-20W 合金 (1400 1008 時間熱処理) の反射電子像

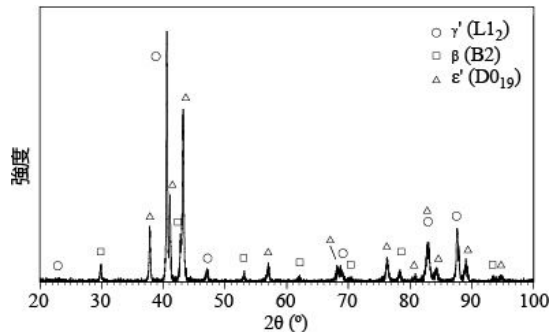


図 2. Ir-10Al-20W 合金 (1400 1008 時間熱処理) の X 線回折

同様にして様々な組成の合金の組成分析と X 線回折を行い、図 3 に示すような 1400、1300 等温断面状態図を決定した。Ir と同属の Co を利用した Co-Al-W 系では γ' 相が準安定であるのに対し、Ir-Al-W 系では γ' 相は安定相であると考えられ、比較的広い組成範囲で γ / γ' 二相が得られる。β 相は γ' 相と平衡している。Ir-Al-W 系における γ' 相の安定性は、Ni-Ir-Al-W 系における γ' 相の安定化を検討するうえで重要であり、この 3 元系状態図の決定は意義があると言える。

さらに、Ni-Ir-Al-W 4 元系について、幅広い Ni/Ir 濃度比に対する相平衡を実験的に決定した。様々な合金組成を有する試料を 1300 で平衡加熱処理し、EPMA により各相の

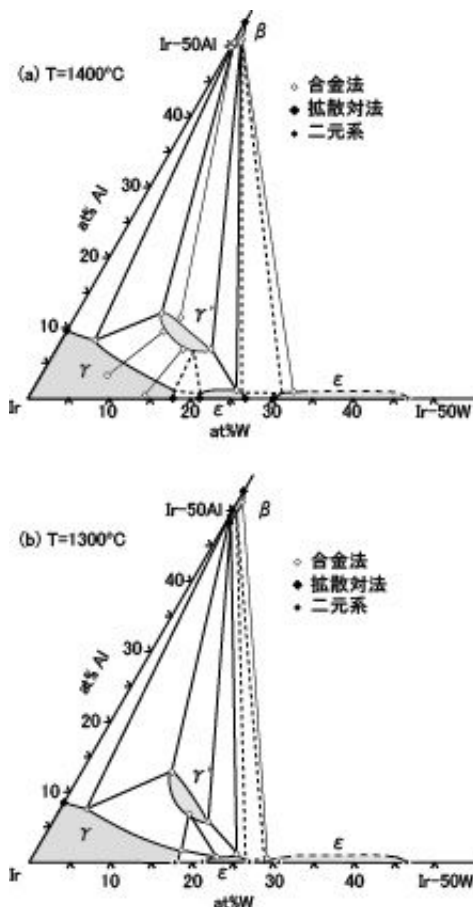


図3. Ir-Al-W系における1400と1300の等温断面図

組成分析を行った。その結果， $\beta$ 相はNi側からIr側まで連続的に存在していることが判明した。 $\beta/\gamma$ 二相領域が広い組成で存在することになり，Ni側からIr側までに渡る組成範囲で合金設計が可能であることがわかった。 $\beta$ 相は $(Ni, Ir)_3(Al, W)$ で表されるが，Ni側ではWの濃度が低く，Ir側ではWの濃度が高いこともわかった。以上のことを第一原理計算により考察を行った結果，基底状態における生成エントロピーの観点から説明することができた。

また，Ni-Ir-Al-W-Cr5元系における $\beta/\gamma$ 二相合金の相平衡の実験を行った。Ni-Ir-Al-W4元系ではNiがフォーマー元素，Ir，Al，Wが $\beta$ フォーマー元素であったが，Ni-Ir-Al-W-Cr5元系では，Ir，W，Crがフォーマー元素，Ni，Alが $\beta$ フォーマー元素であることがわかった。これは，Crを添加した合金における $\beta$ 相の安定性の変化によりもたらされたものであると考えられる。

また， $\beta$ 相の析出組織は強度や組織安定性に大きな影響を及ぼすため，組成と $\beta$ 相形態の関係を把握する必要がある。そこで，Ni-Al-W-Ir系の相中の $\beta$ 相析出組織の観察を行った。Ir添加量が増加するにつれ， $\beta$ 相はより立方体形状となることがわかつ

た。Ir無添加では球状に近い形態であったが，5%Ir程度から立方体形状になり，10%Ir以上においては明確な立方体形状となっていた。格子定数の測定の結果，Ir量増加とともに $\beta/\gamma$ 相の両相の格子定数は増大し，格子ミスフィットは上昇していた。以上の結果から，弾性エネルギーを低減させようと立方体形状になったものと考えられる。

さらに， $\beta/\gamma$ 組織の調査を行った結果，Crを添加すると， $\beta$ 相の形態が立方体状から球状を経て立方体状，さらには板状に変化することがわかった。これは格子ミスマッチにより説明することができ，さらに，格子ミスマッチの変化は上述の分配挙動から説明することができた。

最後に，機械的性質について調査を行った。高温圧縮試験を行った結果，Ir量の増加に伴い高温強度は上昇し，ピーク強度が高温側に変化することが判明した。Cr添加により強度の低下が見られたが，耐酸化性を維持しつつ，Mar-M247と比べて，高温域で高い高温強度を示した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Omori, K. Makino, K. Shinagawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Phase Equilibria and Mechanical Properties of the Ir-W-Al System, *Intermetallics*, 査読有, 55巻 2014, 154-161

DOI: 10.1016/j.intermet.2014.07.021

〔学会発表〕(計 2 件)

栃木彰仁、大森俊洋、貝沼亮介、Ni-Ir-Al-W-Cr系における $\beta/\gamma$ 組織と機械的特性、日本金属学会 2015 年秋期講演大会、2015 年 9 月 16 日～18 日、九州大学、福岡

栃木彰仁、長迫実、大森俊洋、貝沼亮介、Ni-Ir-Al-W系における $\beta$ 相を含む相平衡と機械的特性、日本金属学会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24 日～26 日、名古屋大学、愛知

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大森 俊洋 (OMORI, Toshihiro)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60451530

(2) 連携研究者

貝沼 亮介 (KAINUMA, Ryosuke)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：20202004

大沼 郁雄 (OHNUMA, Ikuo)  
物質・材料研究機構・グループリーダー  
研究者番号：20250714