

鑄造スーパーアロイ・リバートからの介在物除去

春名 靖志*

Removal of Inclusions from Cast Superalloy Revert

Yasushi Haruna

Synopsis : The problem of recycling superalloys has been studied in context of the metallurgical variables which affect the re-use of the alloys in castings. The alloy, IN100, was chosen to represent the case of contamination by nitrogen. It was previously suggested that the function of nitrogen contamination in IN100 is that of increasing the level of microporosity, but the mechanism has not been determined. The alloy has been studied, using directional solidification (DS) casting technique, for changes in microstructure and chemical analysis over a range of compositions representing typical virgin and recycled materials.

It has been found that the function of nitrogen adds up to the constriction of interdendritic flow caused by primary carbide precipitation, rather than to any fundamental change in the carbide morphology or composition. It is suggested from the findings that the most logical process for the recycling of the alloy is EBCHR; the recycled alloy with the appropriate melting technique should have the same properties in castings as the virgin alloy.

Key words : nickel base superalloy; nitrogen; cleanliness; recycling; revert; directional solidification (DS); electron beam cold hearth remelting (EBCHR); segregation; interdendritic flow; microporosity; titanium nitride (TiN); saturation solubility of TiN.

1. 緒言

Ni基超合金は、比較的高応力を受ける高温環境で使用される合金であり、高温における組織の安定性、静的強度、疲労強度、クリープ強度および耐腐食性などの特性が要求される¹⁾。なかでもタービンブレードのような回転部品に対しては高サイクルおよび低サイクルにおける疲労強度特性が重要視される。これら疲労特性は、合金設計、熱処理や製造プロセス²⁾によって左右され、なかでも疲労破壊の応力集中起点としての非金属介在物の存在やマイクロポロシティの存在が大きく影響することが報告されている^{3)~7)}。非金属介在物は、原材料や溶解および精錬中の反応によって生じるため、Ni基超合金においては、不純物を含めた化学成分や製造プロセスが細かく規定されている。

一般に回転部品に使用されるNi基鍛圧超合金の場合の製造プロセスは、真空誘導溶解 (VIM) から始まり、VAR、ESRを経て凝固組織の制御が行われると共に非金属介在物の低減に細心の注意がはらわれている。現在、非金属介在物の低減の最終目標として、超高纯净度超合金あるいはゼロ欠陥超合金の思想が提案されている^{8)~13)}。この思想は、材料は必ず欠陥を含むものであることを前提とし、その欠陥を限りなく少なくすることをめざしたものであり、欠陥ゼロが究極の目標となっている。

纯净度に関して重要となる問題としてリサイクルが上げられる。Ni基超合金は、Mo, W, Co等の高価な元素を多く含んでおり、これら合金元素の有効活用を目的としてリサ

イクルが検討されているが、実現に当たっては非金属介在物の混入の問題がある。一般的には、通常のプロセスで製造されたリサイクル材はバージン材に比べて合金中の非金属介在物が多く、材料特性も劣ることが指摘されている¹⁴⁾。一般に鍛圧合金の場合は、製品の化学成分規格が鑄造材ほど厳しくないことやプロセス中での不純物の混入が少ないため、比較的容易にリサイクルが行われている。それに反して、鑄造合金の場合、特にタービンブレードなどの回転部品に使用される単結晶合金や一方向凝固合金の場合は、化学成分の規定や許容される不純物の混入レベルや要求特性が非常に厳しいため、現在はリサイクルにより製造された材料の使用は認められていない。

ここでは、鑄造Ni基合金としてのIN100について、精密鑄造時に発生する比較的不純物の混入レベルが少ないとされるリバート材を使用することを仮定し、Ni基超合金のリサイクルの適用を検討した。IN100は、Ni基超合金の中でも比較的Ti含有量が高く、酸化物よりもむしろ窒素の混入による窒化物の生成が懸念される。

2. IN100リサイクル材の特徴

2・1 化学成分

リバートを用いてリサイクルされたIN100において、バージン材と大きく異なる点はN含有量であり¹⁶⁾、VIMにて処理されたリサイクル材のN含有量は、バージン材の少なくとも約2倍になることが指摘されている^{15)~19)}。これは、

* 技術研究所特殊鋼研究室

一方向凝固材や単結晶材は精密鑄造時、熔融液は比較的長い時間高温に保持されるため、シエルとの反応により表面のNが高くなるためと推定されている¹⁵⁾¹⁸⁾。

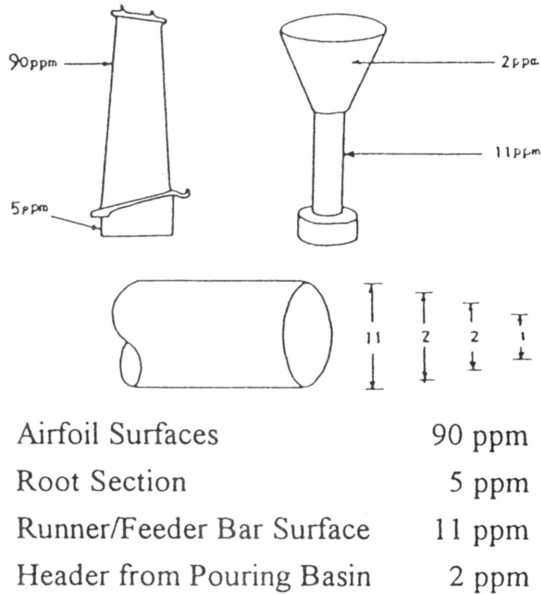


Fig.1 Nitrogen levels of IN100 scrap¹⁵⁾.

2・2 ミクロ組織

2・2・1 一次炭化物形態

Ni基超合金における一次炭化物はMC型の炭化物であり、IN100の場合は主としてTiCである。それらの形態は凝固条

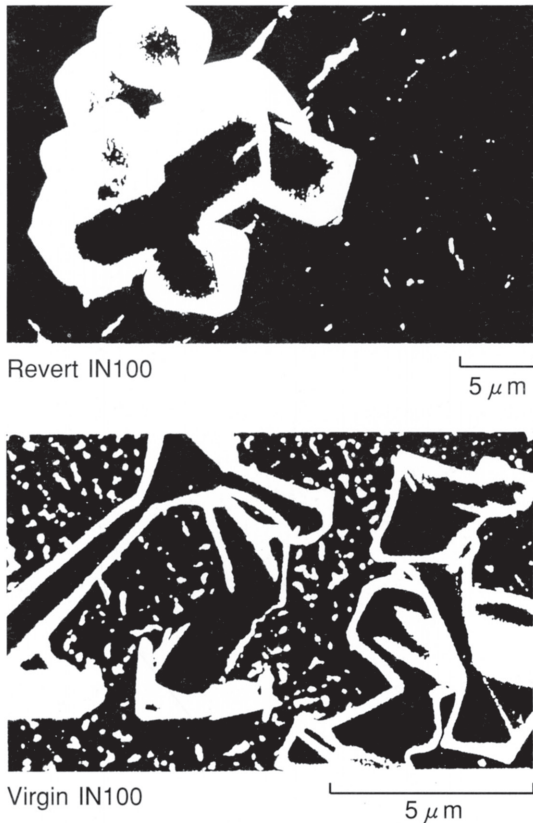


Fig.2 MC carbide morphology in virgin and revert IN100.

件や炭化物形成核の存在により、Fig. 2 に示すBlocky型およびChinese script型に分類される。Fig. 3 にIN100における凝固条件とMC炭化物の形態の変化を示す²⁰⁾。

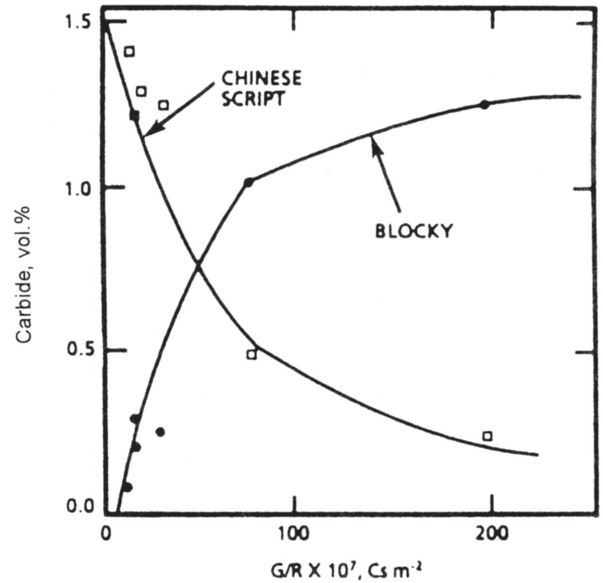


Fig.3 Volume fraction and morphology of MC carbide in DS IN100²⁰⁾.

一方向凝固組織や単結晶組織のような凝固速度の遅い場合は、MC炭化物はChinese script型の形態となる。またIN100においてN含有量の低いバージン材では、MC炭化物は、Chinese script型もしくはそれとBlocky型との混合になる。しかしN含有量の高いリサイクル材では、比較的大きなBlocky型MC炭化物形態を示す (Fig. 4¹⁶⁾)。またこれらのBlocky型のMC炭化物には、TiN, Ti(C, N)あるいはAl₂O₃を核として持つものも報告されている¹³⁾¹⁸⁾²¹⁾。

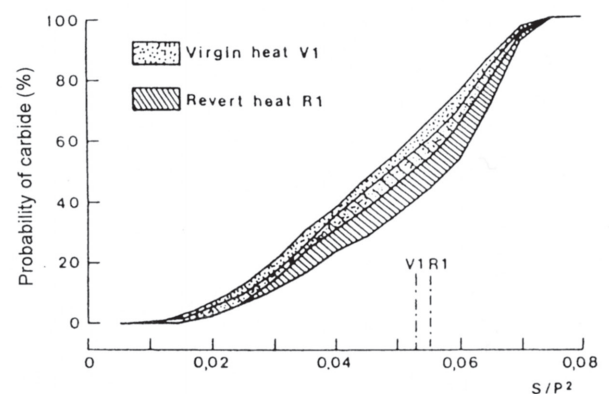


Fig.4 Comparison of carbide shape distribution¹⁶⁾. (P is a perimeter of each carbide in the metallographic section and S is the corresponding area. Shape factor S/P² is 0 for ideally thin carbides, and 0.0796 for perfectly round ones.)

2・2・2 マイクロポロシティ

リサイクル材の組織においては炭化物形態の変化と共に、マイクロポロシティの増加が特徴的である。一般にマイクロポロシティは、通常凝固時の収縮やガスの発生によ

り形成されるが、Ni基超合金ではN、O等のガス成分は非常に低くガスの発生によるマイクロポロシティは無視できるため、ほとんどの場合凝固収縮のみによって形成されると考えられている。すなわち、凝固が約70%進行した凝固末期に、デンドライト間での液相の供給が不十分で、最終凝固部分が満たされない場合、マイクロポロシティが残存する。N含有量の高いリサイクル材の場合、凝固初期から中期に形成された比較的大きなBlocky型炭化物が、残留溶融液のデンドライト間における供給を妨げるため、マイクロポロシティが増加すると考えられている^{22)~26)}。また、IN100におけるマイクロポロシティの量は、N含有量に比例することが指摘されている (Fig.5¹⁵⁾)。

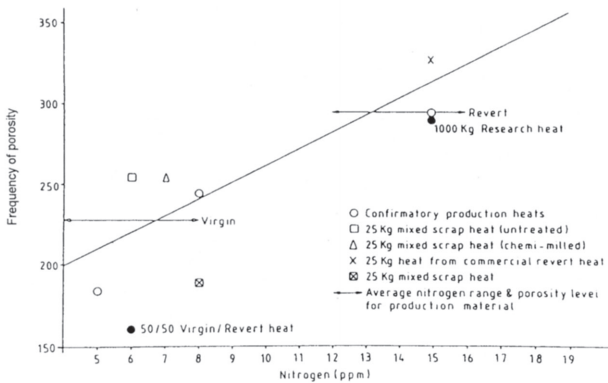


Fig.5 Relationship between microporosity and nitrogen content for IN100 heats¹⁵⁾.

2・3 凝固時の挙動

IN100合金では、凝固中に固相の生成と一次炭化物の生成が起こる。IN100バージン材とリサイクル材の凝固時におけるもっとも顕著な差は全凝固熱であり、リサイクル材の377J/gはバージン材の420J/gに比べて約10%低い値となる¹⁵⁾¹⁶⁾。この差は、凝固時の固相率に影響し、Fig.6に示すようにリサイクル材の固相率はバージン材より大きくな

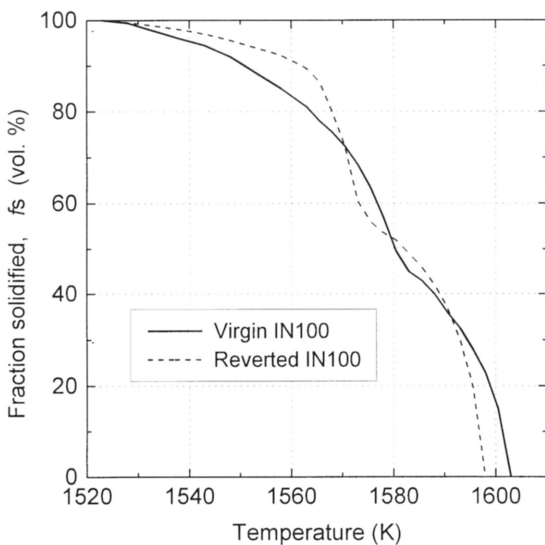


Fig.6 Fraction solidified f_s as a function of temperature for virgin and reverted alloys¹⁷⁾. (9ppm nitrogen in virgin and 17ppm in reverted.)

り、これは炭化物析出開始温度 (図中、固相率線のくぼみで示される) 以下の温度で顕著になる¹⁷⁾。これは、リサイクル材の場合、凝固中の液相中に主として窒化物粒子が多く存在し、それを核としてMC炭化物の不均質生成が起こるために、通常のMC炭化物の均質生成より少ないエネルギーで反応が起こり、発熱反応が抑制されるためであると考えられている¹⁷⁾。また、このリサイクル材での現象は固液共存域での残存溶融液の温度を下げるため、デンドライト間での液相の流動性を下げ、マイクロポロシティの形成に影響を与えることが予想される²⁷⁾²⁸⁾。

3. 供試材および実験方法

供試材には、Cannon-Muskegon社にてVIM溶製されたIN100鑄造材を用いた。使用した供試材の化学成分をTable 1に示す。この供試材を母材として、真空溶解一方向凝固炉で約400gの一方向凝固試料を作製した。作製された試料は、鑄造材そのままを母材としたものとNを添加したものの2種類である。Nの添加にはTable 2に示す窒化フェエクロムを用い、狙い値を50ppmとした。使用した一方向凝固炉は、固定するつぼ方式でつぼ底の水冷Cu床より熱除去を行い、側面はMoシートでシールドされたアルミナ管で横方向の熱の輻射を抑える方式である。凝固の制御は誘導コイルへの印加電力で行い、本実験では溶解時11kW、凝固時4kWの設定で行った。これらの作製された一方向凝固試料を用いて、マクロ組織観察、ミクロ組織観察および化学成分分析等により、TiNの析出状況の調査を行った。

Table 1 Chemical composition of IN100 master ingot melted by Cannon-Muskegon Corp.

(mass%, O and N ppm)					
Cr	Co	Mo	Al	Ti	V
9.90	15.00	3.26	5.46	4.45	0.97
C	B	Zr	O	N	
0.168	0.015	0.050	5	9	

Table 2 Chemical composition of nitrogen additive.

(mass%)				
Cr	N	Fe	C	S
58.9	6.28	34.01	0.005	0.0002

さらに溶解時のTiNの挙動を調査するため、40kW電子ビーム (EB) 溶解炉を用いて、再溶解試料を作成した。作成した試料は、一方向凝固試料を母材とするドロップ状試料とNを添加した鑄造材を母材とする約2.5kgのボタン試料²⁹⁾³⁰⁾の2種類である。再溶解条件は、真空度 10^{-4} Pa、照射エネルギー約5000J/gで行った。これらの試料について、組織観察および試料表面に集積した非金属介在物の組成調査等を行った。

いずれの試料においても、主要金属元素分析には、Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) およびWave-length Dispersive X-ray Spectrometer (WDX) を、N分析には不活性ガスキャリア燃焼法を用いた。また同様に炭化物の同定をEDXおよびWDXにより行った。

4. 実験結果

4.1 一方向凝固によるTiNの析出挙動

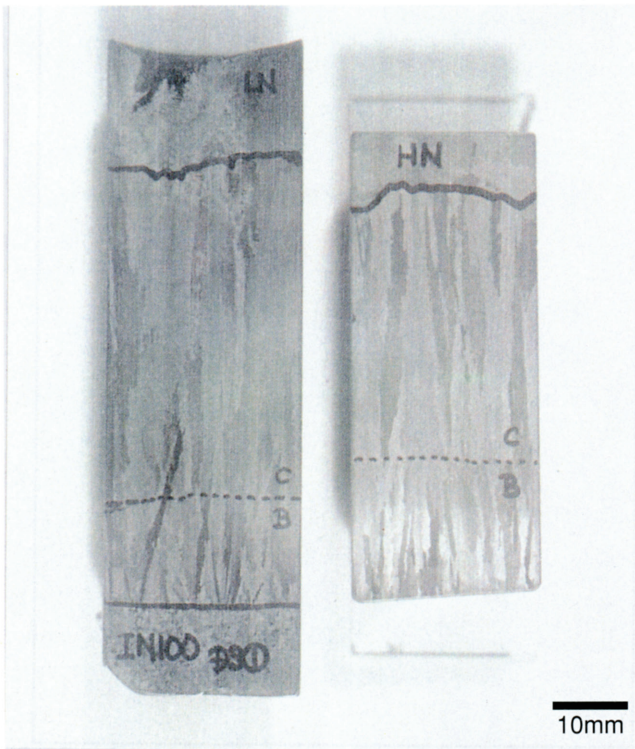


Fig.7 Macrostructure of DS IN100 samples.

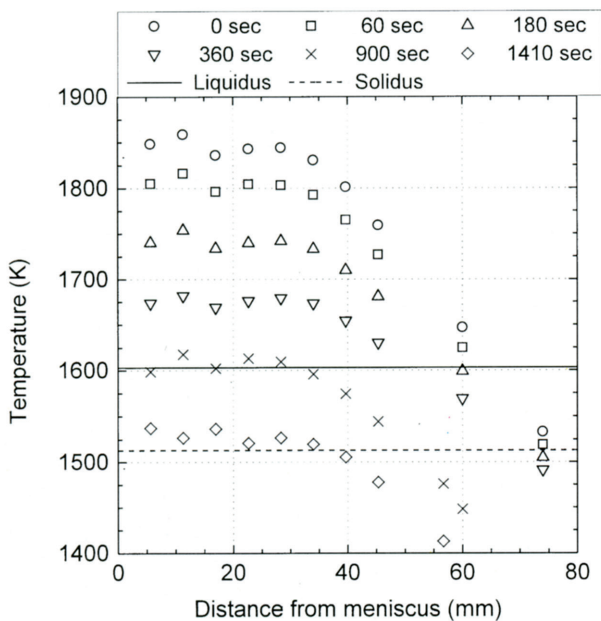


Fig.8 Temperature changes in DS IN100 sample during solidification for power settings of 11kW for melting and 4kW for solidification.

4.1.1 マクロ組織

Fig.7に、一方向凝固試料の長手方向断面のマクロ組織を示す。またFig.8に適用した凝固・溶解条件、すなわち溶解11kW、凝固4kWにおける試料内の温度分布を示す。

凝固組織は、試料下部の冷却床ブロックに接するセル状組織から一次デンドライトが上部へ向かって成長し、最上部は凝固収縮によるパイプを伴った、粗大化した等軸晶が観察される。一般に、凝固組織の形態はFig.9³¹⁾に示すように冷却速度等の凝固条件によって決定される。今回の試験片の凝固条件の推移は、Fig.10に示すように試験片下部でセル状デンドライト状境界付近から凝固が開始し、等軸晶デンドライト境界を越えた位置で終了する。

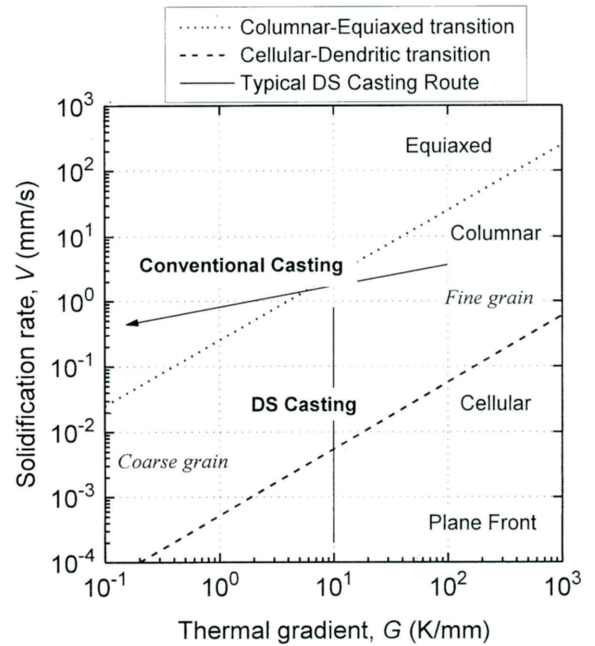


Fig.9 Relationship between solidification morphology and conditions³¹⁾. (G: thermal gradient and V: solidification rate.)

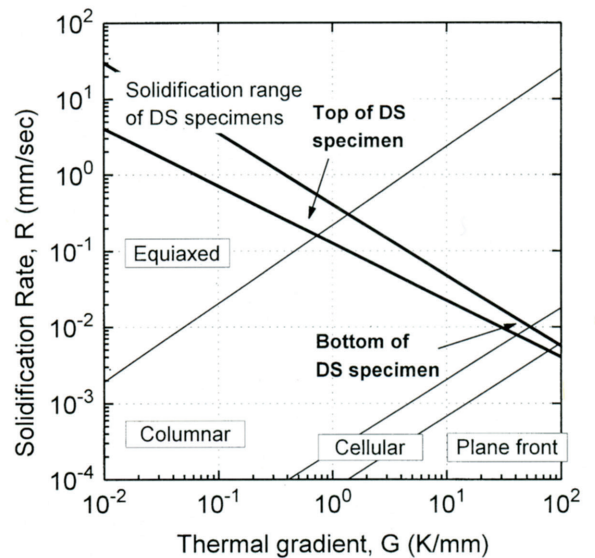


Fig.10 Range of solidification parameters of DS IN100 sample. (Top and bottom in the figure refer to the positions of the DS sample.)

4.1.2 化学成分

4.1.2.1 N含有量

Nの含有量を変えて溶解凝固させた一方向凝固試料において、デンドライト成長領域の上部および下部でのN分析値をTable 3に示す。

Table 3 Nitrogen contents in columnar region of DS IN100.

designation	(ppm)	
	Bottom part	Top part
IN100LN*	14	9
IN100HN*	26	10

*LN: low nitrogen, HN: high nitrogen (nitrogen-inoculated) sample.
** An error for each analysis was ± 3 ppm.

高N材と低N材では、デンドライト成長領域下部でのN含有量が大きく異なるが、上部ではほぼ一定の値、約10ppmを示し、このレベルで飽和しているようである。これは後述するTiNの析出・分布状況と大きく関係している。

4.1.2.2 ミクロ偏析

一方向凝固試料の凝固軸に直角方向の断面を用いて、主要元素のデンドライト間ミクロ偏析を分析した。分析にはEDXおよびWDXを用いた。Fig.11に凝固中に偏析する元素の分析結果を凝固体積率と共に示す。またTable 4にその結果から計算した分配係数を、Ni-X二元系状態図から得られる値と共に示す。ただし、これらの結果については、凝固

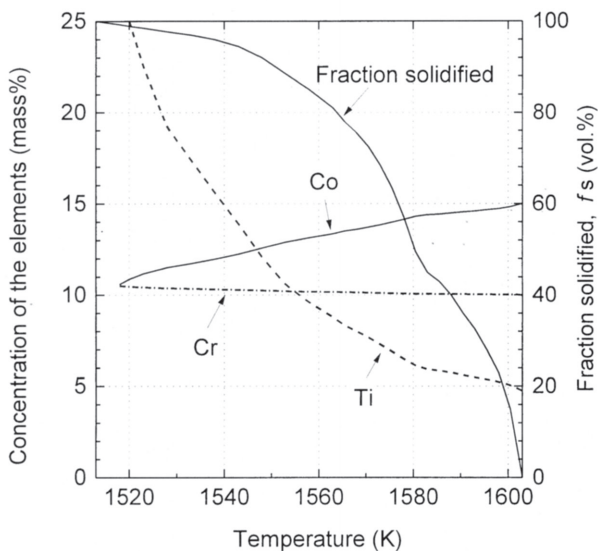


Fig.11 Variations of major elements during solidification in IN100.

Table 4 Segregation coefficient for major elements in IN100.

Segregation coefficient	Cr	Co	Mo	V	Al	Ti
k_{calc}^*	0.99	1.07	1.00	1.00	0.99	0.63
k_{binary}^{**}	0.93	1.00	0.67	0.85	0.80	0.70

* k_{calc} was calculated from the results of analysis.
** k_{binary} was calculated using Ni-X binary phase diagram by approximating the liquidus and solidus curves as straight lines.

完了後冷却される間の元素拡散は考慮していない。

Table 4に示すように、IN100において比較的大きなデンドライト偏析を示す元素は、TiとCoであり、Tiは液相側に、Coは固相側に偏析する傾向がある。IN100は液相状態で約4.7%のTiを含有しているが、MC炭化物析出が起こる1583K付近では残存溶液中に約6%まで濃縮する。このTiの偏析はTiNの析出に大きく影響を及ぼすことが予想される。

4.1.3 ミクロ組織

鑄造状態でのIN100の代表的なミクロ組織は、オーステナイト相のデンドライトマトリクス、MC型一次炭化物、共晶 $\gamma-\gamma'$ ($Ni_3(Al, Ti)$) および微細な γ' 析出物で構成される。

4.1.3.1 MC炭化物の分布形態および組成

一方向凝固試料中のデンドライト成長部分では、MC炭化物はほとんどの場合デンドライト境界に位置しており、凝固条件によって左右されない。これは、MC炭化物は凝固途中の固液共存となる約1583Kで析出し始め、残存する液相中に保持されたまま凝固が完了するためである。しかしMC炭化物形態は、凝固条件によって大きく影響され、デンドライト成長領域下部、すなわち凝固速度が比較的遅く温度勾配の大きい領域ではBlocky型となり、逆にデンドライト成長領域上部、凝固速度が速く温度勾配の小さい領域ではChinese script型のMC炭化物となっている。この領域ではまれにBlocky型が観察される。その中間にBlocky型からChinese script型への遷移領域が存在する。この分布状況をFig.12に、一方向凝固試料の凝固条件と合わせて模式的に示す。また、Table 5に、EDXおよびWDXにより分析されたMC炭化物の化学成分を示す。観察されたBlocky型およびChinese script型はほぼ同一の組成を有し、これらMC炭化物の化学成分は、N含有量の異なるIN100LNおよびHNでの差は認められなかった。またこの結果は、過去に報告された分析値³²⁾³³⁾と同等であった。

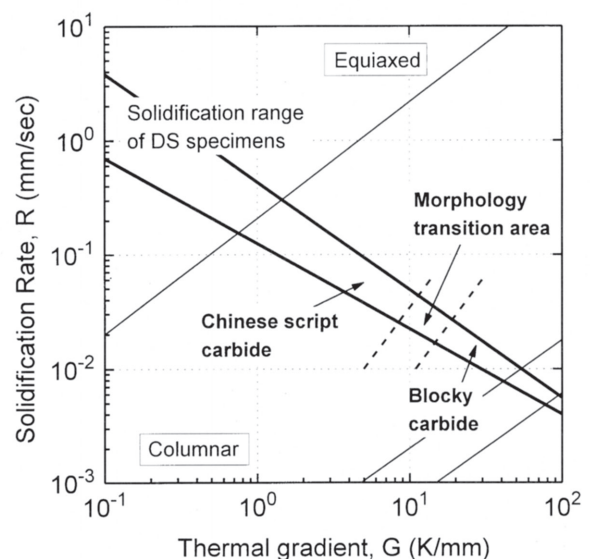


Fig.12 Carbide morphology boundaries with the solidification conditions of DS specimens.

Table 5 Chemical compositions of MC carbides.

Type of MC carbide	Composition
Blocky type	(Ti _{0.73} Mo _{0.21} V _{0.04} Cr _{0.02})C
Chinese script type	(Ti _{0.76} Mo _{0.16} V _{0.06} Cr _{0.02})C

4・1・3・2 TiN分布

一方向凝固試料において、TiNは、デンドライト成長領域下部と最後に凝固を完了した等軸晶領域表面の2箇所において観察された。デンドライト成長領域下部では、すべてのTiNはBlocky型一次炭化物の内部に観察され、MC炭化物の核となっている。また一部、Al₂O₃を核として存在するTiNも観察された。Fig.13に代表的なTiNを示す。これら観察されたTiNの大きさは、2~8 μmであった。等軸晶領域表面に観察されたTiNも同様に、一部Al₂O₃を核としたものがMC炭化物の核として存在し、大きさは5~18 μmと比較的大きなものであった。これらは凝固途中に成長したTiNとMC炭化物が凝固完了までに浮上したものと考えられる。

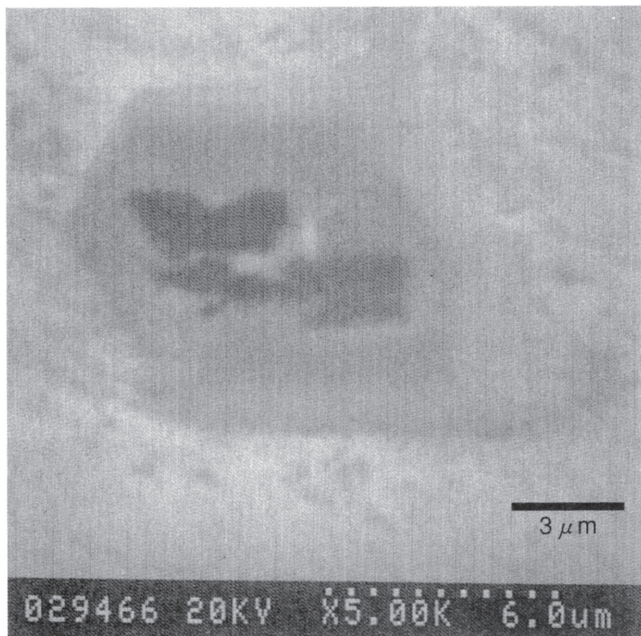


Fig.13 TiN particle that acts as a nucleating core of blocky carbide.

4・1・3・3 マイクロポロシティ

Table 6 にマイクロポロシティの観察結果をまとめる。Blocky型炭化物の領域に観察されるマイクロポロシティは比較的球状で、デンドライト内およびデンドライト境界に存在するのに対し、Chinese script型炭化物領域では、デン

Table 6 Microporosity in the columnar region of DS IN100 samples.

	Blocky carbide part	Chinese script carbide part
Shape	• spherical or elongated	• irregular
Size	• 10~50μm in diameter • 10~20x20~80μm	• 5~30x10~50μm in LN sample • 5~30x15~80μm in HN sample
Location	• in the dendrite • at the dendrite boundary	• at the dendrite boundary
Average area fraction	• 0.028% in LN sample • 0.040% in HN sample	• 0.016% in LN sample • 0.024% in HN sample

ドライト境界の共晶γ-γ'に接して不定形のものが存在する。また、高N材中のマイクロポロシティは、低N材に比べて約1.5倍の平均面積率を示す。

4・2 EB再溶解

EB再溶解試料の上部表面には、ラフトと呼ばれる浮上した介在物が集積した部分が形成される。このラフトは、ファセットMC炭化物とAl₂O₃とで構成される。ラフト中のAl₂O₃は、母材中のAl₂O₃が再溶解中に浮上したものであり、MC炭化物は冷却時に再析出したものである。ラフトを構成する介在物組成および溶解重量に対するラフト面積比は高N材と低N材ともほぼ同等であった。(Table 7)。

Table 7 Summary of constituents and normalized raft area (NORA) of EB remelted IN100.

	Constituents	NORA (cm ² /kg)
IN100LN	• Al ₂ O ₃ and faceted MC carbide	15.1
IN100HN	• Al ₂ O ₃ and faceted MC carbide	16.8

ラフト部分の表面観察では、明らかに単独のTiNは観察されなかった。一方向凝固試料の浮上したTiNと同様に、EB溶解時に液相表面に浮上し保持されたTiNを核としてMC炭化物が再析出したと考えられるものが見られ、表面には単独のTiN粒子は観察されなかった。

ラフト表面から10mm入った部位でのN含有量は、高N材および低N材とも5~6 ppmと低い値を示した。この部位のミクロ組織観察ではTiNは全く観察されず、MC炭化物の形状は、N含有量が低く凝固速度が高い場合の特徴であるChinese Script型であった。Fig.14にミクロ組織を示す。



Fig.14 Microstructure of EB remelted button sample of IN100. (Photograph was taken from top of the sample.)

5. 考察

5.1 凝固時のTiN析出

一方向凝固によるTiNの観察から、熔融液中または凝固中に析出したTiNにより、それを核としてBlocky型のMC炭化物が不均質生成し、またマイクロポロシティの生成を助長することがわかった。すなわち、凝固時のMC炭化物が析出する時点でTiNが存在しなければこれらの弊害は防止できることが推定される。

5.1.1 IN100中のNの固溶度

平衡時における液相中へのNの固溶度は、Sievert則によりN分圧と液相温度によって決まり、固溶反応



において平衡定数は活量と分圧により、

$$K_N = \frac{a_N}{\sqrt{P_{N_2}}} \quad (2)$$

と表される。またNi基合金においては、純Niとの間に活量係数 f_N は、

$$f_N = \frac{[\text{mass\%N}]_{Ni}}{[\text{mass\%N}]_{\text{alloy}}}_{P_{N_2}, T} \quad (3)$$

の関係が成り立つ。ここで f_N は以下のように定義される。

$$\log f_N = \sum_j e_N^j [\text{mass\%}j] \quad (4)$$

ここで e_N^j はNに対する成分 j の相互作用係数である。これらの式よりNi基合金中のNの平衡溶解度は次式で示される。

$$\log[\text{mass\%N}]_{\text{alloy}} = \log[\text{mass\%N}]_{Ni} - \left(a + \frac{b}{T}\right) \sum_j e_N^j [\text{mass\%}j] \quad (5)$$

過去の報告データ^{34)~37)}より、IN100におけるNの平衡溶解度を計算した結果をFig.15に示す。

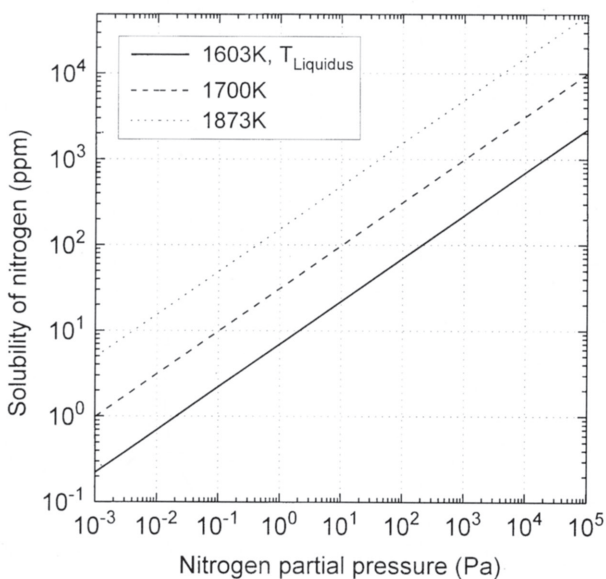
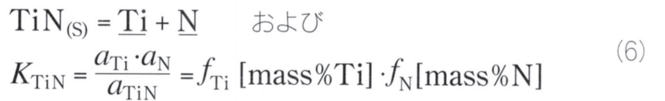


Fig.15 Dependence of the solubility of nitrogen in IN100 calculated from equation (5) on nitrogen partial pressure and temperature.

実作業時のN分圧は0.1~10Paであり、熔融液が比較的時間高温に保持されるVIM溶解材のN含有量実績値は4~12ppmであるから、Fig.15に示す計算結果と実績値とはよく一致しているといえる。

5.1.2 TiN析出の溶解度積

Ni基合金中のTiN析出に対する反応および平衡定数 K_{TiN} は以下の式による。



この反応の平衡定数は、

$$\log K_{TiN} = -\frac{13995}{T} + 5.69 \quad (7)$$

これより、TiN析出における溶解度積 K'_{TiN} は、

$$\log K'_{TiN} = [\text{mass\%Ti}][\text{mass\%N}] = \log K_{TiN} - \log f_{Ti} - \log f_N \quad (8)$$

となる。活量係数 f_i において式(4)の関係が成り立つため、過去の報告より³⁷⁾、溶解度積 K'_{TiN} は、

$$\log K'_{TiN} = -\frac{10390}{T} + 3.87 \quad (9)$$

となる。IN100は約4.7%のTiを含有しているため、TiN析出に対するNの限界量は式(9)より、

$$\log[\text{mass\%N}] = \frac{10390}{T} + 3.20 \quad (10)$$

で求められ、液相温度1603 KでのTiN析出に対する限界N含有量は、5.2ppmが得られる。

5.1.3 TiN析出に及ぼすデンドライト偏析の影響

実際の凝固時にはTiのデンドライト偏析が起こる。ここでNi-Ti二元系を想定すると、Tiの偏析はScheil式、

$$C_1 = C_0(1 - f_s)^{K_0-1} \quad (11)$$

によって予想される。ここで、 C_0 、 C_1 はそれぞれ初期濃度および固相率 f_s における固相の元素濃度である。実験により分配係数 K_0 が得られており、Fig. 5の固相率 f_s から、析出したTiNが核となりMC炭化物が不均一析出する1583 K付近では、液相中のTi含有量は約6%まで上昇する。そのため、式(10)より得られる限界N含有量は3.5ppmとなり、液相線温度における5.2ppmより低下する (Fig.16)。すなわち、TiNの析出を阻止するためにはIN100熔融液中のN含有量を約3.5ppm以下にする必要があることがわかる。

本実験に用いた溶解材は母材の段階で約10ppmのNを含有しており、デンドライト成長領域下部では低N材においてもTiNの析出が観察された。またデンドライト成長領域上部ではTiNは観察されずN含有量は約10ppmで飽和していたが、これはこの領域では温度勾配が小さくまた長時間高温に保持されたため、TiN粒子は浮上したものの、MC炭化物がNを固溶し炭窒化物となっているためである。

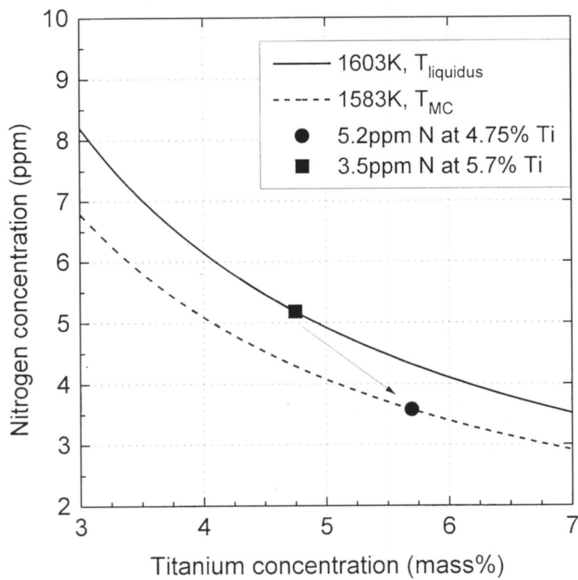


Fig.16 Effect of titanium segregation on the solubility product of TiN in IN100.

5・2 EB再溶解時の非金属介在物挙動

一般にEBCHR溶解では、非金属介在物の分離はハース内における介在物の浮上および沈降によるものと言われているが、リサイクルのような再溶解母材中に存在する介在物は、溶解した時点で液相表面に界面張力によって保持され、ハース内の熔融プール上でも同様の挙動を示すものと考えられる。したがってTiNの場合も、上述と同様に浮上効果よりもむしろ界面張力による分離効果が大いと考えられる。

EB再溶解サンプルのN含有量は、母材のN含有量によらず約6ppmであったことから、母材中に存在していたTiNは液相からほぼ有効に分離されたものと考えられる。上記の計算結果から考えると、サンプル中のN含有量は限界N含有量よりやや高いためTiNがわずかに析出している可能性はあるが、ミクロ組織観察では確認できなかった。またTiNが存在すればMC炭化物形状への影響が考慮されるが、再溶解サンプルの凝固速度が早い場合、Chinese script型形状を呈していた。

6. 結論

Ni基超合金IN100のリサイクルにおけるTiNの除去を、一方凝固法およびEB再溶解法により検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) Nの溶解度は液相温度とN分圧によって決まり、液相線温度1603KにおいてN分圧が0.13Paの時、約3ppmのN固溶度となる。また、1603KにおけるTiN析出に対する溶解度積は $\log K'_{TiN} = -2.62$ となり、約4.7%のTiNを含むIN100における限界N含有量は約5ppmとなる。
- 2) 凝固時に起こるTiの dendrite 偏析により、MC炭化物の析出開始温度である1583Kでは、残存溶液中のTi濃度は、初期濃度4.7%から約6%まで濃縮する。こ

の温度では、TiN析出に対する限界N含有量は約3ppmまで低下する。

- 3) Blocky型炭化物の中にはTiNを核として形成したのが見られるが、MC炭化物形態は、凝固速度や温度勾配といった凝固条件によって決まる。また、合金熔融液中のN含有量は、炭化物形態よりもむしろTiN粒子の量に影響する。
- 4) 比較的小さなTiNは、浮上終末速度が小さく凝固速度がそれより速い場合に dendrite 間に補捉されるが、比較的大きく成長したTiNは浮上終末速度も大きく液相表面に浮上する。
- 5) マイクロポロシティの量はN含有量に依存することが確認された。これらマイクロポロシティは、おそらくTiN上に析出したBlocky型炭化物により残存溶液の dendrite 間における収縮部への流れを妨げるために形成されると推測される。
- 6) 再溶解母材中に存在するTiNは、EB溶解中に、浮上機構よりもむしろ界面張力により液相の自由表面に保持されることで分離されると考えられる。また、EB再溶解後のサンプル中のN含有量は約6ppmであり、これは、計算された液相線温度1603Kでの溶解度積から得られる限界N含有量約5ppmよりもわずかに高い値であった。これらの知見から、実操業における溶解条件について以下の点が提案される。
 - (1) 実際の一方凝固材の凝固条件では、Blocky型MC炭化物の生成は避けられないため、さらなるマイクロポロシティの形成を避けるためには、N含有量を少なくとも液相線温度においてTiNの溶解度積以下に押さえる必要がある。これを達成するためには、操業時のN分圧をコントロールする方法がもっとも現実的な方法である。
 - (2) ハース内の熔融液は、Nの固溶を避けるため出来る限り低い温度に保持されるのが望ましい。一般的なハースの温度分布から適正な表面温度は液相線温度+約100Kとなり、IN100の場合は1700Kとなる。さらにN分圧は0.2Pa程度が必要となる。
 - (3) EB溶解において、溶解母材中に存在するTiNやAl₂O₃は、界面張力により液相の表面に保持され分離される。そのため、EBCHR炉における機械的または熱的介在物バリアは、通常ハース後端よりも先端部に設置した方が効率的である。

(謝辞) この研究を行うにあたり、カナダ、ブリティッシュ・コロンビア大学、アレック・ミッチェル教授のご指導ならびにご協力をいただきました。ここに記して深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Metals Handbook, 8th Edition, vol. 1, ed. by T. Lyman, (1961), p.37, [ASM, Metals Park]
- 2) M. McLean: Directional Solidified Materials for High Temperature Service, (1983), p.152 [The Metals Society]
- 3) S. R. Holdworth: Superalloys 1980, (1980), p.375 [AMS]
- 4) J. K. Tien and E. A. Schwarzkopf: Electron Beam Melting and Refining: State of the Art 1986, ed. by R. Bakish, (1986), p.8 [Bakish Corp.]
- 5) R. L. Dreshfield: J. Metals, 39 (1987) 7, p.16 [The Metallurgical Society]
- 6) P. N. Quested, M. McLean and M. R. Winstone: Superalloys 1988, (1988), p.387 [The Metallurgical Society]
- 7) A. S. Argon, J. Im, and R. Safoglu: Met. Trans., 6A, (1975), p.825
- 8) R. G. Menzies and C. B. Adsczik: Proc. The 1986 Vac. Melt. Conf., (1986), p.65 [American Vacuum Society]
- 9) D. Driver: High Temperature Materials for Power Engineering 1990, ed. by E. Bachelet et al., (1990), p.883 [Kluwer Academic Publishers]
- 10) A. Mitchell and D. W. Tripp: *ibid.*, p.1665
- 11) A. Mitchell: Iron and Steel Inst. Japan International, 32 (1992), 5, p.557
- 12) A. Mitchell and S. Fukumoto: Proc. International Conf. "Clean Steel 4," (1992), p.588 [The Institute of Metals]
- 13) S. L. Cockcroft, T. Degawa, A. Mitchell, D. W. Tripp and A. Schmalz: Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1992, ed. by R. Bakish, (1992), p.143 [Bakish Corp.]
- 14) U. Muerle and J. Lowe: Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1992, ed. by R. Bakish, (1992), p.127 [Bakish Corp.]
- 15) D. A. Ford, P. R. Hooper and P. A. Jennings: High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986, Pt. I, Liege, Belgium, (Oct. 1986), p.51 [D. Reidel Publishing Co.]
- 16) M. Lamberights, J. Lecomte-Bechers and J. M. Drapier: *ibid.*, p.777
- 17) S. Rupp, Y. Bienvenu and J. Massol: *ibid.*, p.787
- 18) R. E. Painter and J. M. Young: 25th Annual Conf. of Metallurgists, ed. by E. Ozberk and S. W. Marcuson, 2 (1986), p.243 [CIM]
- 19) P. N. Quested, M. McLean and M. R. Winstone: Superalloys 1988, ed. by S. Reichman et al., (1988), p.387 [The Metallurgical Society]
- 20) J. K. Tien and T. Caulfield: Superalloys, Super composite and Superceramics, 1989, p.127 [Academic Press, Inc.]
- 21) P. N. Quested and M. McLean: High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1986, Pt. I, Liege, Belgium, (Oct. 1986), p.697 [D. Reidel Publishing Co.]
- 22) J. Lecomte-Bechers and M. Lamberights: *ibid.*, p.745
- 23) J. Lecomte-Bechers: Met. Trans., 19A (1988), p.2341
- 24) L. Ouichou, F. Lavaud and G. Lesoult: Superalloys 1980, (1980), p.235 [AMS]
- 25) L. Ouichou, G. Lsoul, et al.: High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications 1982, Pt. I, Liege, Belgium, (1982), p.995 [D. Reidel Publishing Co.]
- 26) R. E. Painter and J. M. Young: Superalloys 1988, ed. by S. Reichman et al., (1988), p.417 [The Metallurgical Society]
- 27) T. S. Piwonka and M. C. Flemings: Trans.AIME, 236 (1966), p.1157
- 28) R. Mehrabian, M. Keane and M. C. Flemings: Met. Trans., 1 (1970), p.1209
- 29) W. H. Sutton: Electron Beam Melting and Refining: State of the Art 1985, Pt. I, ed. by R. Bakish, (1985), p.147 [Bakish Corp.]
- 30) R. N. Jarrett: *ibid.*, p.199.
- 31) W. Kurz and D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification Third Ed., (1989), p.88 [Trans. Tech. Publications]
- 32) 村田純教, 湯川夏夫, 野田俊治, 三谷状士: 鉄と鋼, 71 (1985), p.127
- 33) R. Fernandez, J. C. Lacomte and T. Z. Kattamis: Met. Trans., 9A (1978), p.1381
- 34) H. Wada and R. D. Pehlke: Met. Trans., 8B (1977), p.443
- 35) Y. Bienvenu: private communication
- 36) J. F. Wadier: Données thermodynamiques pour l'elaboration des Fe-Co-Ni, Rapports E-CR (1975), p.651 [Société IMPHY S. A.]
- 37) A. Mitchell: Advanced Materials and Processing Techniques, (1987), p.223 [ASM Europe, Paris]