

令和 3 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書
Ni系耐熱超合金における
高付加価値鋳造プロセスに関する研究

令和 4 年 5 月

国立研究開発法人物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和3年度「Ni系耐熱超合金における高付加価値製造プロセスに関する研究」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

本研究は、鋳型表面に塗布した金属と、溶湯（Ni基超合金等）の相互作用を理解する基礎的研究と位置づけている。また、鋳造後の元素濃度分布を精度良く予測できるようなモデル、金属塗布プロセスの確立を目標とする。具体的には以下の2点である。

- i) 凝固後の元素、特にコーティング材である白金族金属やReといった高融点金属と、基材中のNi, Al, Crの材料表面からの濃度分布を誤差20%以内で予測するモデルを構築する。
- ii) モデルに基づき、NiAl₂元系か、あるいはNiAlCr₃元系合金とIr, Ptコーティングについて、耐酸化特性に優れていると目される鋳造材を作製し、耐酸化特性、高温強度を評価する。力学特性を損なわず（従来材の90%以上）、耐酸化特性が向上した（酸化寿命が従来材の2倍以上）鋳造材を作製する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

研究課題の最終目標

本研究は、鋳型表面に塗布した金属と、溶湯（Ni基超合金等）の相互作用を理解する基礎的研究と位置づけている。また、鋳造後の元素濃度分布を精度良く予測できるようなモデル、金属塗布プロセスの確立を目標とする。具体的には、以下を提示する。

- i) 凝固後の元素、特にコーティング材である白金族金属やReといった高融点金属と、基材中のNi, Al, Crの材料表面からの濃度分布を誤差20%以内で予測するモデルを構築する。

達成度 70% 固体金属と溶湯との反応モデルは構築でき、初年度2年度で行った模擬実験の結果と整合する結果が得られた。（学会発表や論文投稿を行った）。しかしながら初年度2年度で行った模擬実験の結果と、最終年度で行った一方向凝固実験の結果にかなりの乖離が生じた。熱容量の効果の取り込みについて不十分であったことが大きな理由であることが判明している。最終年度において一方向凝固実験を数回行った。その結果を踏まえ、パラメータを再構築した計算を行う。

- ii) モデルに基づき、NiAl₂元系か、あるいはNiAlCr₃元系合金とIr, Ptコーティングについて、耐酸化特性に優れていると目される鋳造材を作製し、耐酸化特性、高温強度を評価する。力学特性を損なわず（従来材の90%以上）、耐酸化特性が向上した（酸化寿命が従来材の2倍以上）鋳造材を作製する。

達成度 90% 金属ペーストの転写だけでは所望の表面改質層は得られず、また力学特性の評価まで至らなかったが、基材と白金族金属間にAl₂O₃といった拡散バリア層を生成させることで耐酸化特性の向上が期待できる試料の作製に成功している。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3. 1 研究の方法

1. 単純系における拡散モデルの構築

坩堝からの金属の拡散は、Ni溶湯が冷却し、凝固するときの潜熱によって加速される。そこで凝固時の潜熱や、溶湯と固体金属との熱伝達、PtとNiの相互拡散係数をパラメータとした凝固拡散モデルの構築、またそのための金属溶湯と固体金属との反応過程を実験的に検証する必要がある

2. 多元系合金における拡散モデルの構築および模擬実験を用いた検証

Ni-Al₂元系から始め、実用Ni基単結晶超合金に組成の近いものについて、特にコーティング材とNi, Alの深さ方向への濃度分布を予測するモデルの構築、またそのための金属溶湯と固体金属との反応過程を実験的に検証する必要がある。

3. 鑄造シミュレータの作製、Ni溶湯とコーティング材との相互作用の確認

鑄型表面にコーティングしたNi溶湯と白金族金属との相互作用について実験的に検証できるシミュレータが必要である。そこで国立研究開発法人物質・材料研究機構が所有する真空鑄造装置である高周波熔解炉を活用する。

4. コーティング材の鑄造材への拡散を制御する手段の探索

目的とする材料は先述するPt拡散コーティングであるが、拡散速度がPt拡散コーティング材（1100℃～1150℃での拡散熱処理）の数百倍にも達する（溶湯の温度は融点+100℃が代表的、Ni基単結晶超合金であれば1400℃程度）と予測される状況で、いかに拡散を抑制させるか、その手段を見いださなくてはならない

5. 凝固材の耐酸化特性評価

最終目標として挙げた、良好な耐酸化特性を付与できる凝固法の開発を実証するために、得られた試料の耐酸化特性を評価する必要がある。

6. 鑄型表面に均一なコーティングを施す手法の開発（1から5達成後）

本手法を実用のタービン翼に適用するためには、複雑形状をもつ鑄型表面にコーティングを均質に施す必要がある。また、コーティング材が鑄型から分離されなくてはならない。本テーマについてはいわゆるトライ&エラーの手法をとらざるを得ないと考えている。

7. 一方向凝固プロセスを用いる時の溶湯とコーティング金属との相互作用の検証（1から5達成後）

本研究によって提案するプロセスで、鑄造材の耐酸化特性が向上することが確認出来たとしても、一方向凝固プロセスに適用する場合に異結晶の生成サイトとなるなどの問題が生じる可能性も否定できない。また、一方向凝固プロセスにおいては初期の凝固領域と最終凝固領域で、鑄型にコーティングした金属の拡散挙動に差違が生じる場合が考えられ、プロセスパラメータの最適化が必要となる。

3. 2 研究成果

1. 単純系における拡散モデルの構築
2. 多元系合金における拡散モデルの構築および模擬実験を用いた検証
3. 鑄造シミュレータの作製、Ni溶湯とコーティング材との相互作用の確認

実験計画で記述した1から3の項目については、相互に関連づけてプロジェクトを進めたのでまとめて記述する。研究参画者間で数回のディスカッションを行った結果、拡散モデルについても所謂鑄くるみ鑄造法を応用して固体金属と融体のNi基合金との相互作用を検証することとした。すなわち、融体である溶湯の初期温度を変化させて固体を設置した鑄型内に流し込み、凝固後の濃度プロファイルを取得する。その結果から拡散モデルの精度を向上させることを試みた。

図1に鑄造シミュレータ作製プロセスの概略を示す。鑄型内にPt, Ir, Reのチップを設置し、モデル鑄型を作製する。これをAr雰囲気の高周波熔解炉に設置し、1500～1650℃に加熱されたNi-10at%合金融液を注入する。凝固後必要な領域を切断、研磨することで図2に示す様なNi-Al合金と固体高融点金属との相互作用の解析に成功している。一連の作業を行ったところ、Ptのチップは溶湯中に完全に溶け込み消失した。他方、図2左側に示す通り典型的な濃度プロファイルが得られた。Reについては高密度のバルク体の試料が得られず、図2右側に示す通り空孔を含む理論密度70%の焼結体を用いた場合は理想的な濃度プロファイルは得られなかったものの、密度90%の焼結体で比較的理想的なプロファイルが得られている。

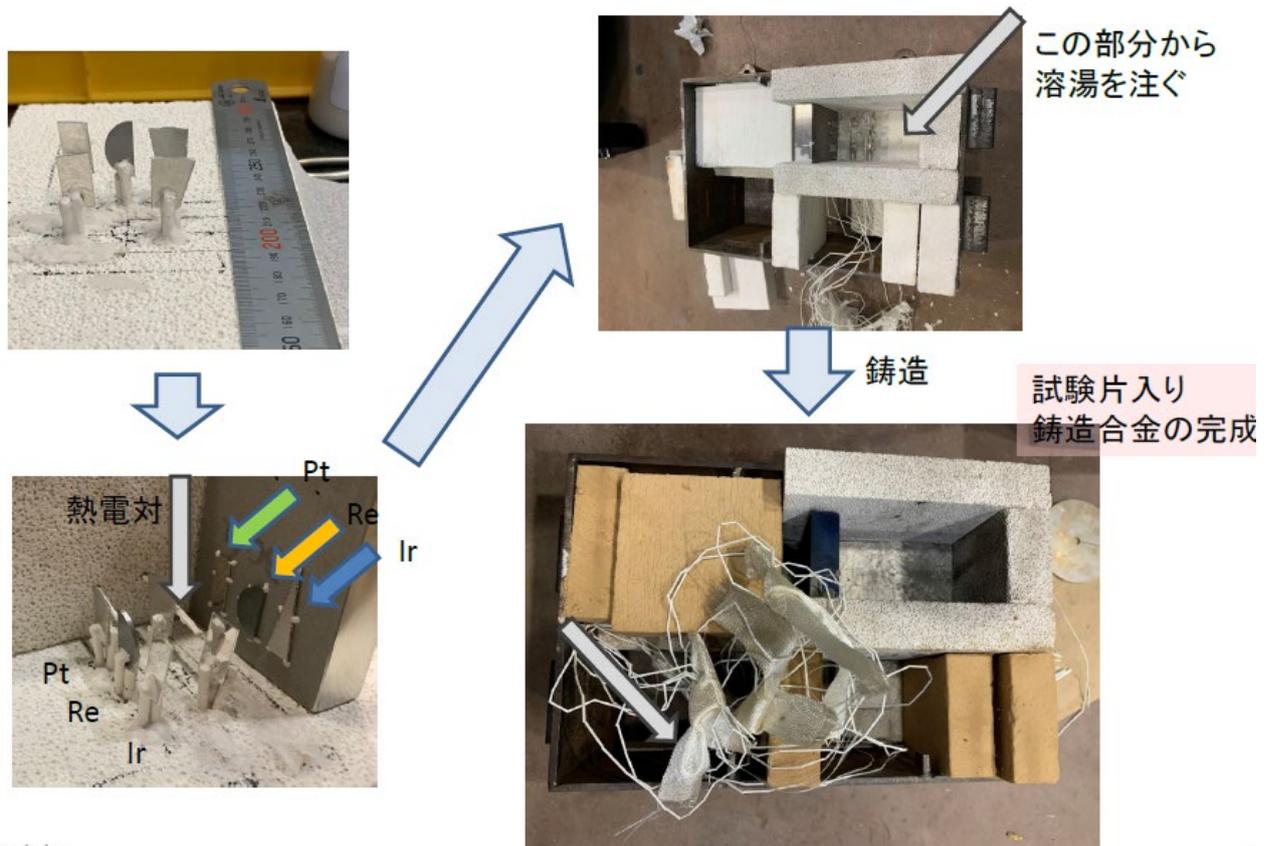


図1 鑄造試験システムのセットアップ

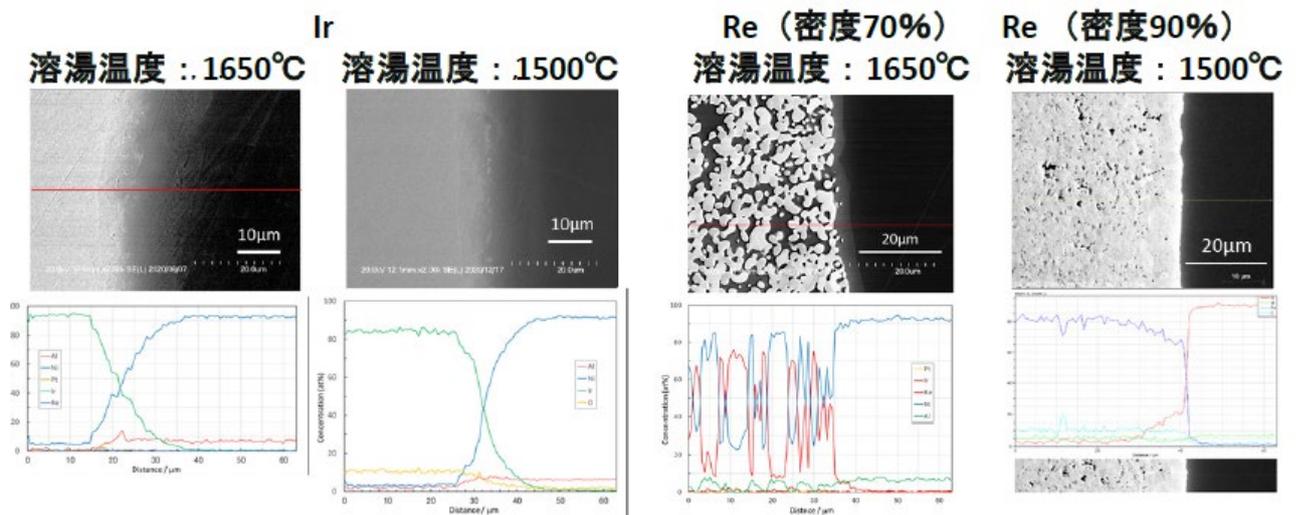


図2 鑄造シミュレータを用いて得られた試料の濃度プロファイル

これらの実験結果を踏まえ、固体金属と合金金属溶湯との相互作用や拡散挙動に関するモデルを構築した。

拡散現象のモデル計算には熱力学計算ソフトウェア (Pandata)、データベースとして (PanNi 2020) を利用した。図3に計算条件と温度分布の模式図を示す。SUS板以外は断熱条件が成立しているとみなし熱流は一方向であると仮定した。伝熱計算ではエンタルピー法を用いた。

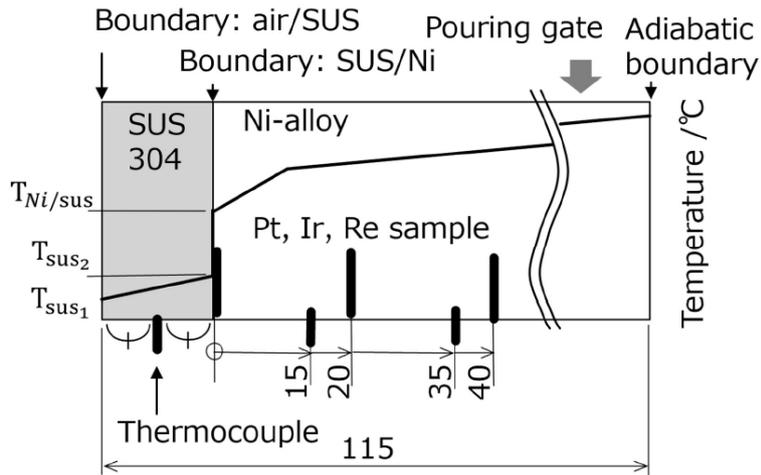


図3 計算条件と温度分布の模式図

計算系



1次元
半無限試料拡散対

温度プロファイル

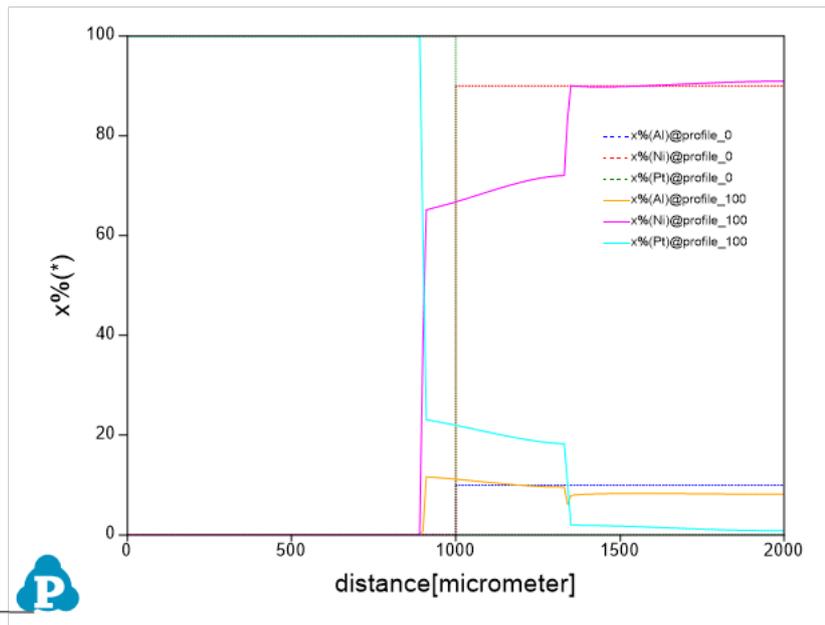
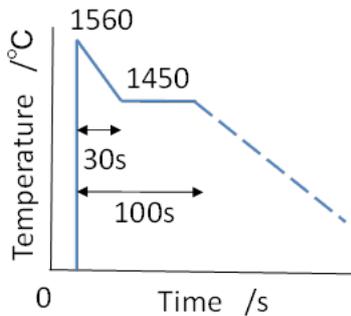


図4 Pt-NiAl 拡散挙動予測

図4に1560°CのNi-10Al溶湯がPtと接触した場合、100秒後のPt, Ni, Alの濃度分布がどうなるかを予測した結果について示す。PtがNiAl中、500 μ mまで浸透することを予測しており、例えば1mm程度の厚さのPt板が溶湯中に完全に拡散して消失するという鑄造シミュレータの結果と整合している。すなわち、Pt単体では目的とする表面改質ができないことを示唆している。

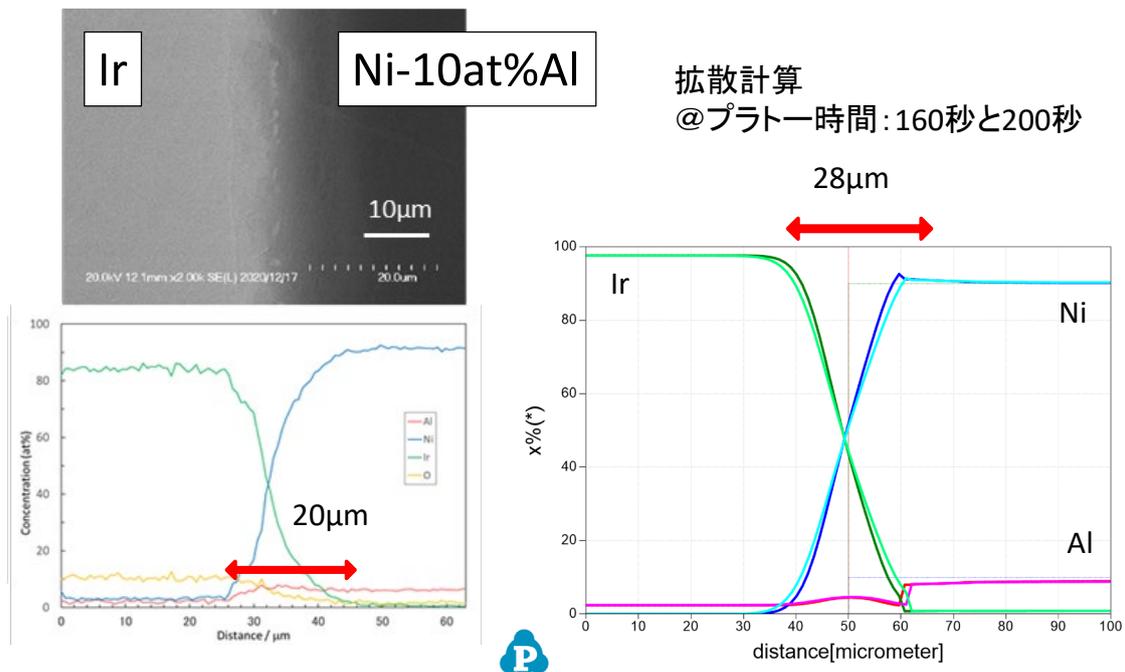


図5 Ir-Ni10at%Alの拡散挙動 左：実測 右：予測。注湯温度：1500℃

図5にIrをNi-10Alと接触させた結果について示す。拡散層は実測値では20 μm であるのに対し、凝固予測計算では28 μm であり、モデル計算の妥当性を示している。

しかしながら、上記の結果はプラトー時間、すなわち液相のNi-10at%Al合金が完全に凝固するまでの時間を160~200秒と見積もった場合の結果である。本プロジェクトでは、一方向凝固や、単結晶凝固プロセスで得られる材料の表面を改質することを目的としている。この場合液相が完全凝固するまでに1時間以上必要となる場合がある。そこで図5と同条件で、プラトー時間を1時間に延長した計算を行い、Irがどの程度Ni-10at%Al合金の溶湯中に拡散するのかについて予測した、その結果を図6に示す。それによると試料の拡散層の厚さは約200 μm であった。この値はIrがNi基合金に局在し、表面改質層として働く十分な薄さであると考えられる。よって、Ir元素は単体でも一方向凝固プロセスでの表面改質が可能であることが期待できる。また、ここでは割愛するが、Reとの相互作用についても検討した。

上記の結果は以下の通り日本金属学会、日本鉄鋼協会にて口頭発表を行うとともに、学術論文誌『*鑄造工学*』に投稿した。

大出、江阪、石田、村上 『固体貴金属／融液Ni基合金界面付近の濃度場観察』 2020日本金属学会秋期講演大会（2020年9月15日）オンライン
 大出、江阪、石田、村上 『固体貴金属／融液Ni基合金界面付近の濃度場予測』 日本鉄鋼協会第181回講演大会（2021年3月16日）オンライン
 大出、江阪、石田、高森、村上 『Pt, Ir, Re/Ni基合金の鑄ぐるみ界面濃度場の観察と数値予測』 鑄造工学投稿中

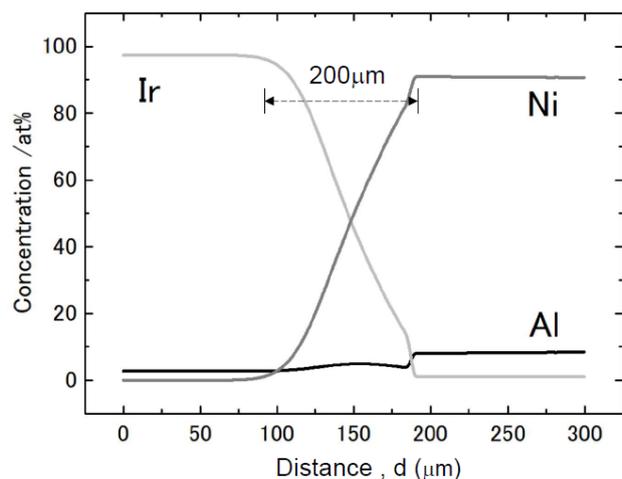


図6 Ir-Ni10at%Alの拡散挙動予測 プラトー時間：3600 s

4. コーティング材の鑄造材への拡散を制御する鑄造法の探索

1から3の実験を通し、セラミックス坩堝へ金属をコーティングして溶解実験を行う場合に表面からのコーティング材濃度勾配の予測を進め、実験結果との比較検証を行っているが、固液界面の反応や凝固速度はそれぞれの初期温度や熱容量に左右されるため、先行実験による試行錯誤は不可避である。その観点から、模擬坩堝上にペーストコーティングしたミニチュアの鑄型を作製し、実証実験を進めた。例えば図7に示す様に、先述した鑄くるみ鑄造鑄型の中に、内壁にPt系ペーストを塗布したミニチュア鑄型を設置し、ペーストコーティングとNiAl溶湯との相互作用について調査した。その結果、PtあるいはPtIr合金ペーストに Al_2O_3 を混合したものが有望であるとの結果が得られている。また、Reの有効活用によって拡散が制御されることも確認された。

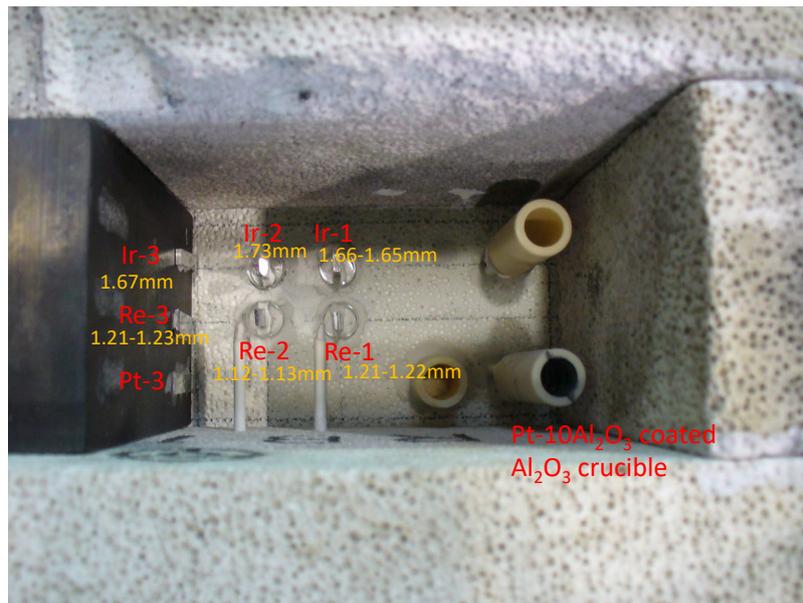


図7 Pt系ペーストを Al_2O_3 チューブ内にコーティングしたミニチュア鑄型等を設置したシステムの概略

5. 凝固材の耐酸化特性評価

6. 鑄型表面に均一なコーティングを施す手法の開発 (1から5達成後)

7. 一方向凝固プロセスを用いる時の溶湯とコーティング金属との相互作用の検証

5～7のうち、6については研究予算の制約もあり、『手塗りで均一に塗布する手法』の探索に終始した。今後本研究を継続することが可能であれば均一塗布を可能とする装置を導入し、研究を進めて行く予定である。ここでは7から5に関する成果について報告する。

7. 一方向凝固プロセスを用いる時の溶湯とコーティング金属との相互作用の検証

NIMS内にある一方向凝固炉を用いた検証実験を、炉の管理者の好意によって行うことができた。既存の一方向凝固用鑄型を用い、その内壁に、田中貴金属開発のペーストを塗布、凝固試験を行った。図8に、ペーストコーティングを施した鑄型の概要について示す。鑄型を切断し、内壁に塗布後、切断した鑄型を再接合させた実験例である。密閉接合が困難であり、融液が漏れてしまうことが判明、その後は鑄型を切断せず、筆を用いペースト塗布ができる部分だけの塗布で試験を進めた。

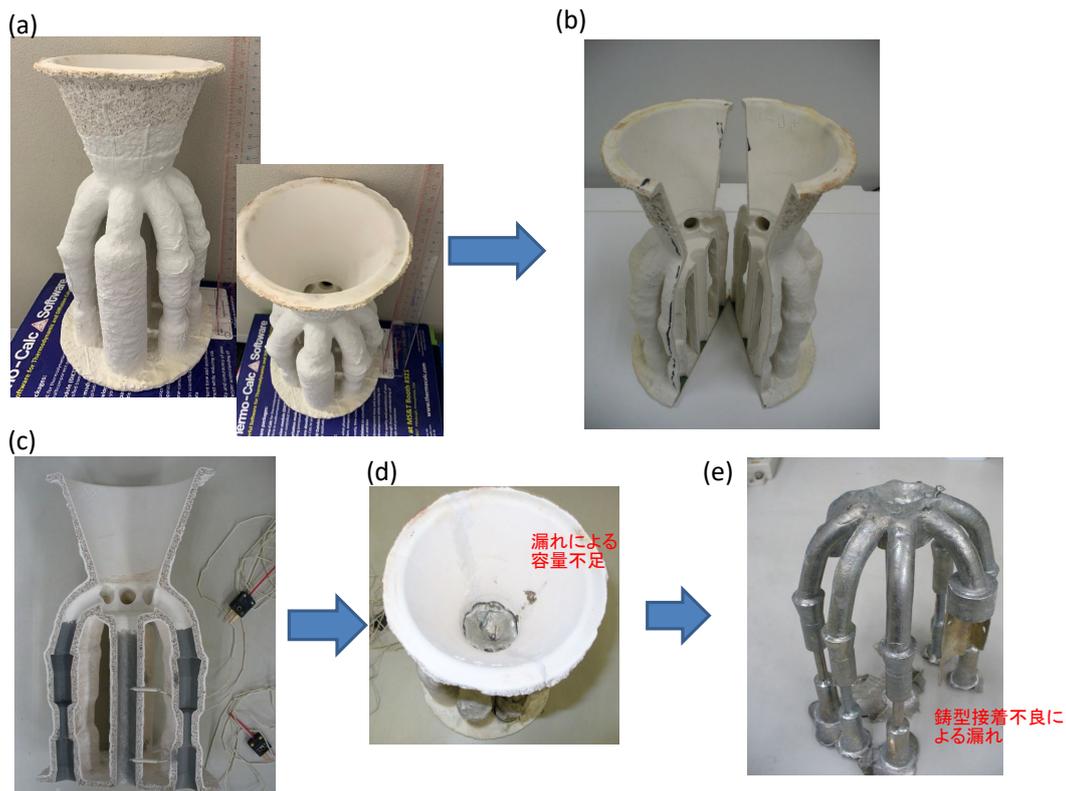


図8 一方向凝固実験 1 回目 鑄型を切断し内壁にペーストコーティングを施し、接着後、鑄造を行う。接着不足による失敗例であるが、内壁へのペーストコーティングのイメージが明瞭である。

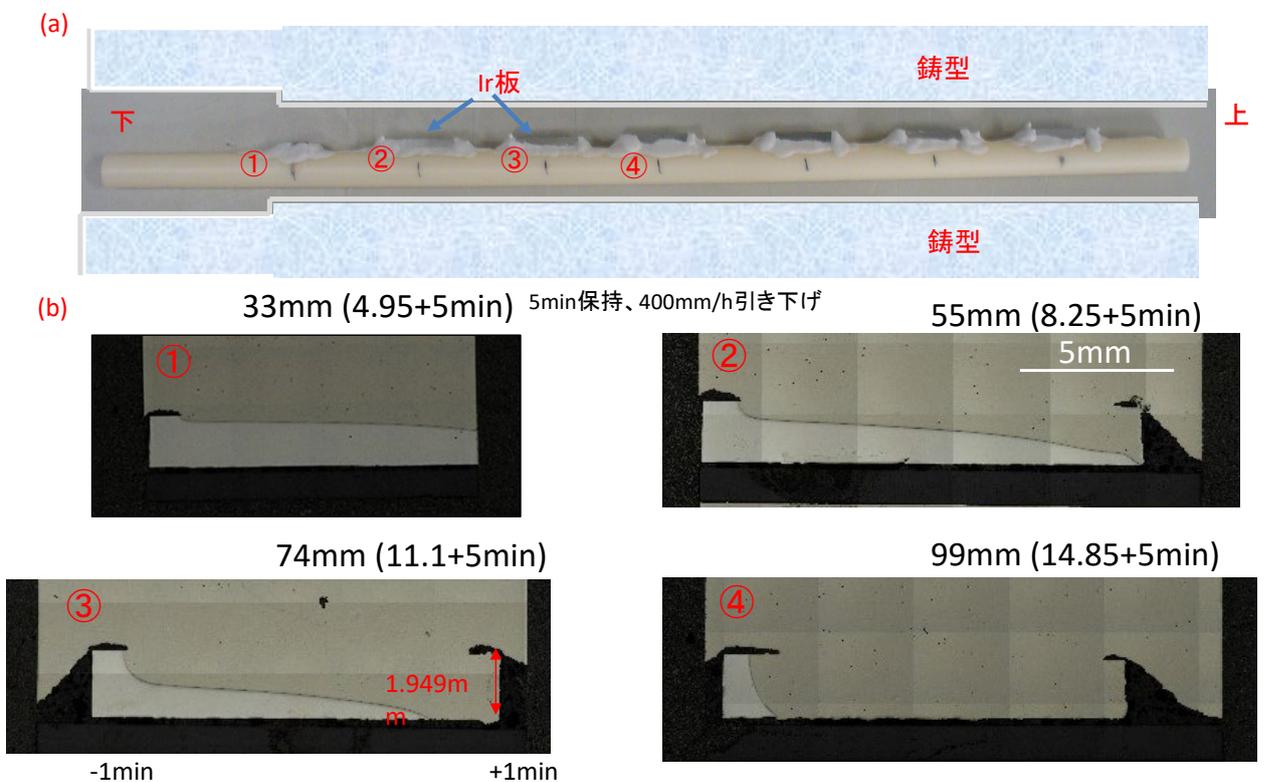


図9 (a) 鑄型内部へ挿入する、Ir 板を接着した Al_2O_3 チューブ、(b) ~ (e) 一方向鑄造後の Ir 板、厚さ 1mm の Ir 板が、20 分保持でほぼ全て NiAl 合金中に溶出している。

本研究で用いた鑄型は8本の円柱状の鑄造材がとれるような構造となっている。そこでその内壁へのペーストコーティングに加え、中子のイメージで Al_2O_3 のチューブにIr板、Re板を接着し鑄型に差し込み、金属溶湯とIr、Reとの相互作用について調べる事とした。Ir板を Al_2O_3 チューブに張り付けた例と、一方向凝固後のIr板の状態について図9に示す。先述した計算予測（1時間の保持で $200\mu\text{m}$ 程度の拡散層ができる）と異なり、20分の保持でIrが溶出してしまうことが明らかとなった。これは計算では無限大のIrを仮定したのに対し、本実験ではIrチップのサイズが有限であることなどが原因であると考えられるが、プロジェクト期間内に修正するまでには至らなかった。プロジェクトが継続できれば是非解決したい問題である。

ここで金属表面に耐酸化層を保持するような一方向凝固を行うには、高融点金属単体では難しく、鑄型内壁にコーティングされた材料が金属溶湯中へ溶出するのを防ぐための拡散バリア層を形成させる必要がある。そこで Al_2O_3 を混入したペーストを用いて一方向凝固実験を行った。現在特許出願準備中であるため詳細は記述できないが、図10に示す様に条件によっては耐酸化特性を担保するPt、Pt/Ir層、拡散バリアである Al_2O_3 層、基材となるような『転写』が可能であることが初めて明らかとなった。

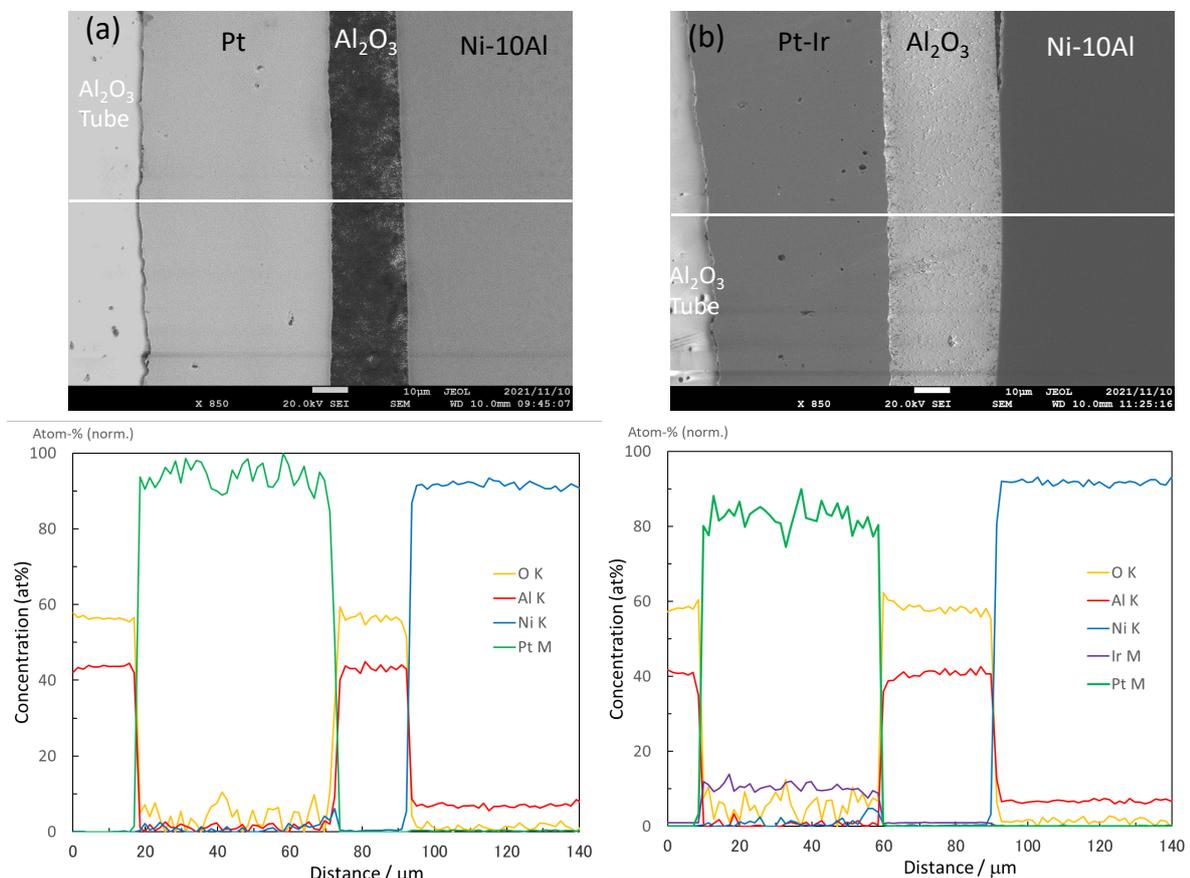


図10 (a)Pt ペースト/ Al_2O_3 ペースト (b)PtIr ペースト/ Al_2O_3 ペーストを用い、一方向凝固材への転写を試みた例、 Al_2O_3 が拡散バリアとなって耐酸化特性を担保する層が保持されていることが分かる

5. 凝固材の耐酸化特性評価

上記の様に様々なコーティングを試み、得られた試料について、 1150°C 1時間保持→空冷を1サイクルとした熱サイクル試験を行い、未被覆材との比較を行った。図11にその結果について示す。

【1150°C × 1h 100cycles 酸化試験】

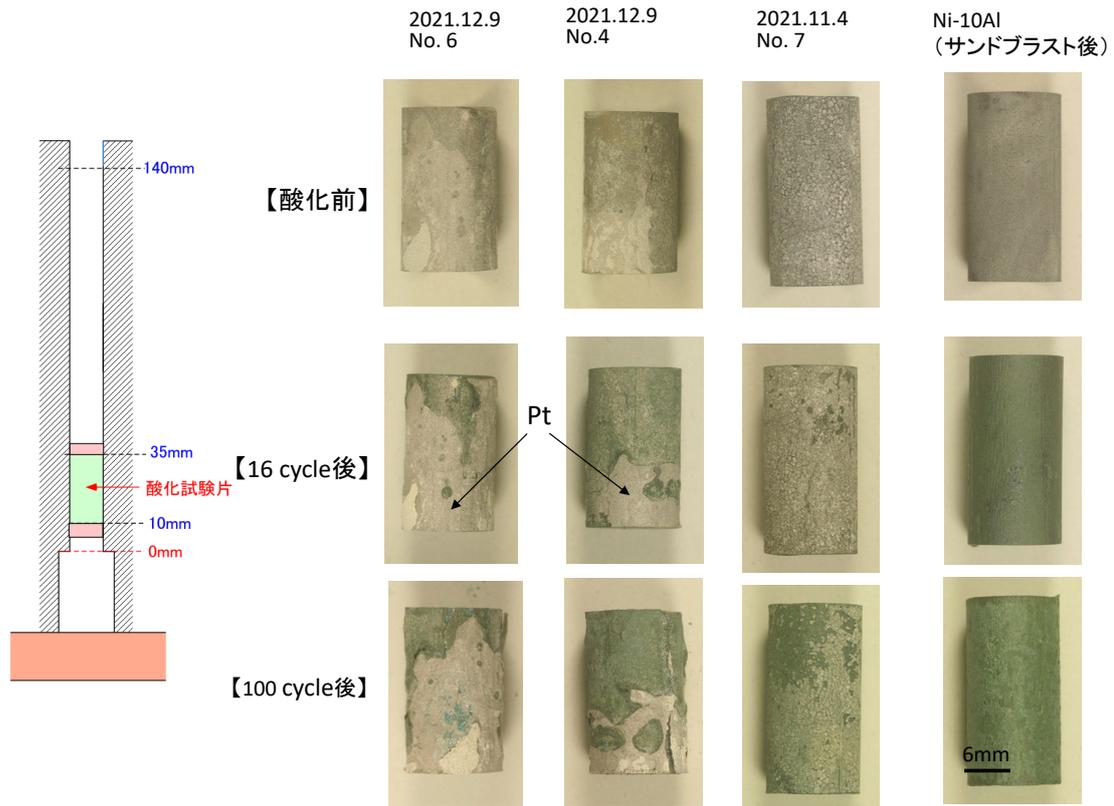


図 11 ペーストコーティングによる転写が施された試料と、未処理の試料に関する繰り返し酸化試験の結果。

ここで、未被覆材の表面が緑色に変色するのは、耐酸化特性にとって不利である NiAl_2O_4 や NiO といったNiを含む酸化物が生成していることを示す。他方、No. 7の試料では16サイクルまで表面全体の変色がない。またNo. 6においては100cycleまで大部分がPtの層で覆われており、未被覆材と比べて耐酸化特性の向上が示唆されており、ペーストコーティングによる耐酸化特性の向上が可能であることを示した例である。

これらの研究成果は現在特許申請、および欧文雑誌に投稿準備中である。また10月に開催される高温酸化の国際会議 (International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion, Takamatsu, Japan, <http://www.mkg.mtl.titech.ac.jp/ISHOC22/index.html>) でポスター発表する。

Murakami, Ishida, Takata, Takamori, Ode and Esaka, “Application of Pt-based paste coatings for surface modification of cast Ni-based superalloys”

以上、金属融体と高融点固体金属との相互作用に関するモデリングについて、一方向凝固プロセスの予測には至らなかったものの、短時間の凝固プロセスにおいては実測に整合した結果が得られている。融液と長時間接触することになる一方向凝固プロセスにおいては、固体金属の熱容量を考慮に入れる必要があることがわかっている。鑄型の材質、形状、熱容量、鑄型初期温度に加え、融体の初期温度、冷却速度等プロセスパラメータが多数存在するため、簡素化した実験と実プロセスに近い検証試験を並行して行う必要がある。

一方向凝固プロセスにおいては、金属融体と耐酸化特性を担保する材料との間に、 Al_2O_3 といった相互拡散を抑制する材料を活用することで、耐酸化特性を向上させた表面改質が可能で

あることを確認した。但し、最終目的の、『タービン内壁の均質な耐酸化層の付与』を実現させるためには、本プロジェクトでなしえなかった『6. 鋳型表面に均一なコーティングを施す手法の開発』が必要と考えており、そのため新規装置の購入が必要である。継続の研究予算がつけば、是非とも進めたい案件である。

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

当初は高融点金属（白金族金属）層の利用で表面改質が行われることを期待していたが、それではうまくいかず、基材と表面層との間に拡散バリア層を生成させることで初期の目的を満たすコーティング層の生成が可能であることを見出した。

また、金属融体と固体金属との反応過程をより詳細に検証するために、NiAlを高融点金属中に溶かし込み、その現象をその場観察するという実験を行った、その結果例えば図12に示す様に、融点の高いPtはNi-10at%Al合金融液に溶解するが、平衡溶解度までは溶解しないことを明らかにした。これは想定しているプロセスでは平衡まで達しない過渡的な現象であり、今後のスポット溶接等の接合界面を考慮する上で大変有意義な成果となった。本成果は学術論文として欧文誌に投稿する。

Esaka, Ishida, Ode and Murakami “Simulation for Spot-Welding of Ni-10at%Al and Pt Plates”

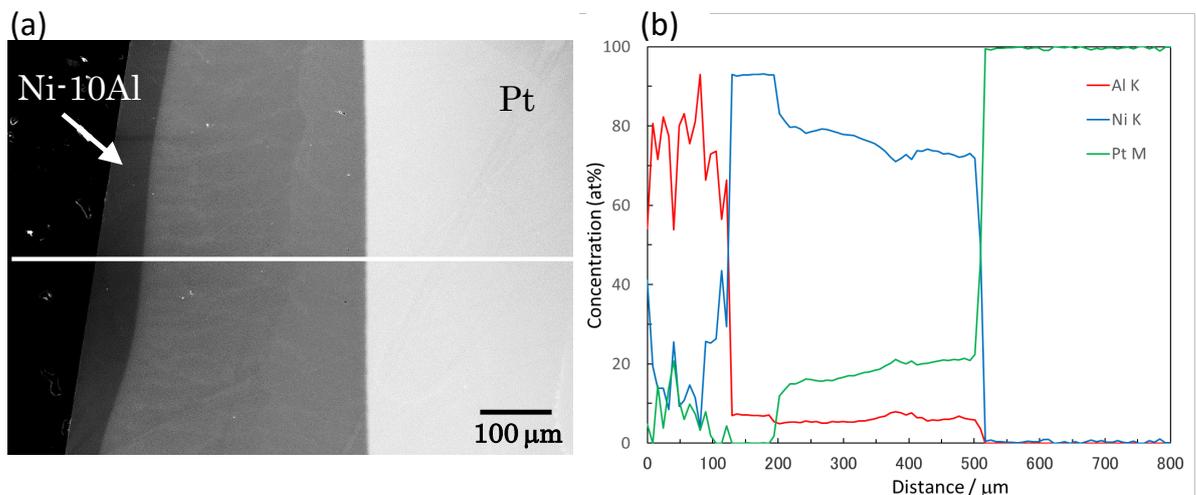


図 12 (a)NiAl 合金を 1504℃まで加熱して熔融させ、急冷した後の NiAl 合金と Pt 母材との組織 (b) (a)下線部の Ni, Al, Pt のライン分析のプロファイル。平衡計算によると 1504℃では Pt は Ni-10Al 中に 58.5at%まで溶解できるはずだが、時間的に余裕がないためそれより低い Pt 濃度の界面となっている等、スポット溶接を模擬したときの Ni(Al)と Pt の挙動に関する新しい知見が得られている。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

一連の研究を通して、一方向凝固時に鋳造材表面に耐酸化特性を付与できる可能性を見出した。要素技術開発を更に推し進めることによって、複雑形状のブレード内壁への耐酸化特性の向上も可能であると確信している。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

現時点では学会発表数件＋論文投稿1件に留まっているが、2件の学術論文投稿、1件の特許申請を準備中である。また、令和4年10月に開催される高温酸化、高温腐食に関する国際会議でも発表を予定しており、今後発表件数をさらに増やす予定である。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

令和2年3月からコロナ禍の影響で協力研究機関（田中貴金属工業）とのin personでの打合せは全くできない状況となったが、Web会議を駆使して研究打合せ、情報共有に尽力した。また、当初予定していなかった一方向凝固炉の利用について、機構内の研究者、エンジニアの協力を得て行えたことが研究の加速度的進捗に繋がった。金属鑄造に関する第一人者である元防衛大学校教授の江阪久雄氏をアドバイザーに迎えることも研究実施にとって大変有効であった。

5. 2 経費の効率的執行

コロナ禍の影響で、学会等がオンラインで開催され、旅費の執行は予定より大幅減となったが、その分実験で得られた試料の解析、評価に要する費用として捻出することができた。概ね無駄のない効率的な執行ができたものと考えている。

6. まとめ、今後の予定

予備実験、モデル実験等様々な試行錯誤があったが、最終的に当初はプロジェクトに参画していなかった研究者の理解、協力もあり一方向凝固実験を行えた。プロジェクトを通して人的ネットワークの構築ができ、また最終年度に期待したコーティング組織が得られたことで、本研究テーマの将来性を確信しており、今後、信頼性の高い中空鑄造品の製造へと繋げていきたいと考えている。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	1件
学会発表	2件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(学術論文 2件投稿準備中 学会発表 国内会議1件、国際会議1件発表予定 (登録済み))

(2) 知的財産権等の状況

1件申請準備中

(3) その他特記事項

該当無し