

## 技術資料

## Technical Data

## Ni基超合金におけるフレッケル偏析の生成条件の推定

山下正和\*<sup>1</sup>, 堀垂由美\*<sup>2</sup>, 山本和巳\*<sup>2</sup>

## Estimation of Conditions for Formation of Freckle Segregation in Ni-Based Superalloys

Masakazu YAMASHITA, Ayumi HORI and Kazumi YAMAMOTO

## Synopsis

The formation of macro-segregation and freckles during solidification in the vacuum arc remelting (VAR) process deteriorates material properties of nickel-base super alloys. For improving the characteristics of alloy materials, it is important to clarify critical conditions that generate the freckles, such as cooling rates ( $C_R$ ) and solidification rates ( $R$ ), and alloy compositions. Generally, those conditions are experimentally investigated by horizontal directional solidification (H-DS), and validated by commercial sized VAR operation. However, it takes a long time to investigate the critical conditions for all alloys at various ingot sizes.

In the present study, the influences of alloy properties and solidification conditions on freckle generation was investigated. The properties related to alloy compositions are calculated with JMatPro, which is a simulation software for calculating properties of multi-component alloys.

To evaluate the critical solidification conditions of freckle formation ( $F$  crit) experimentally,  $C_R$  and  $R$  are investigated by H-DS. The  $F$  crit is determined by  $C_R \cdot R^{1.1}$ . On the other hand, modified Rayleigh number ( $Ra^*$ ) is calculated using JMatPro.  $Ra^*$  is defined as the density difference between the mushy zone and the liquid phase divided by the average viscosity in the mushy zone.

As a result of comparing  $C_R \cdot R^{1.1}$  and  $Ra^*$ , it was found that they have a strong correlation. Therefore, it becomes clear that  $C_R \cdot R^{1.1}$  ( $F$  crit) can be accurately estimated by  $Ra^*$ .

## 1. 緒 言

発電プラントなどの高効率化には、Ni 基超合金などの耐熱合金の高温強度向上が必要である。しかし、一般的に、高温強度向上のために多数の合金を添加すると、マクロ偏析が誘発される。マクロ偏析は、機械的な性質を低下させる原因となり、鍛造や熱処理などの後工程での除去は困難である<sup>1)</sup>。そこで、Ni 基超合金などの耐熱合金の製造には、凝固組織の均一化のため、VAR (Vacuum arc remelting) などの二次溶解を実施している。しかし、VAR においてもフレッケル偏析と呼ばれるマクロ偏析が

発生するため、適切な製造条件が要求される<sup>1)</sup>。

フレッケル偏析に関する多くの研究では、Rayleigh 数と呼ばれる無次元数を用いて、その偏析リスクを評価している<sup>1)~5)</sup>。

当社では、実験室規模で VAR の凝固条件を再現できる横型一方向凝固試験炉 (以下、H-DS 試験という) を有している<sup>6)</sup>。H-DS 試験にて、フレッケル偏析が生成する凝固条件の臨界値 (以下、 $F$  crit という) を算出し、VAR の凝固シミュレーションにて製造可能な凝固条件を見極めていく<sup>1)</sup>。しかし、本手法では、合金ごとに H-DS 試験が必要であり、 $F$  crit を簡便に推定できない。

2019年10月15日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 技術士(金属) (P.E.Jp, Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

フレッケル偏析の生成は、凝固中の固液共存領域で溶質が濃化した液相と周囲液相との密度差による対流に起因するとされる。梶川らは、この密度差と  $F_{crit}$  の関係を整理し、 $F_{crit}$  を簡便に推定する手法を見出した<sup>7)</sup>。しかし、フレッケル偏析の生成要因には、濃化した液相と周囲液相との密度差だけでなく、液相粘度などの物性、凝固組織の成長方向やデンドライト・アームの間隔などの凝固組織の形態も関与しているとされるが、これらの要因が  $F_{crit}$  におよぼす影響について統一的な見解は得られていない<sup>1)~8)</sup>。特に、物性値の実測は困難なため、 $F_{crit}$  と物性の関係は不明な点が多い。

本研究では、優れた高温強度を発揮するために開発された新規鍛造用 Ni 基超合金に対して、H-DS 試験によって  $F_{crit}$  を判定し、その判定結果と物性値計算との比較から  $F_{crit}$  の簡便な推定を試みた。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

供試材の化学組成を Table 1 に示す。供試材は、鍛造用 Ni 基超合金である Ni-16Cr-3.0Mo-2.5W (mass%) を基本組成とし、Co, Al, Ti, Nb, Ta の含有量を変化させた。これら合金に対して H-DS 試験を実施し、 $F_{crit}$  を判定した。

Table 1. Chemical composition of Ni-base super alloys.

Chemical composition (mass %)					
Alloy	Co	Al	Ti	Nb	Ta
A	20.0	3.3	1.8	2.7	0.0
B	20.0	4.0	0.5	2.2	1.1
C	20.0	4.0	2.0	1.1	0.0
D	20.0	4.0	1.5	1.1	0.0
E	9.0	4.0	1.5	1.1	0.0

### 2. 2 試験方法

H-DS 試験の概略を Fig. 1 に示す。H-DS 試験は、アルミナ製の角鋳型にシリコンカーバイド (SiC) 製の発熱体とステンレス製の水冷プレートが取り付けられており、ヒータの温度と冷却プレートの水量を調整することで、インゴットの冷却速度と凝固速度を制御する装置である。

試験手順を以下に示す。高周波誘導炉にて、マグネシア製のるつぼを用いて約 15 kg の原料を溶解し、溶鋼の成分および温度を調整後、液相線温度以上に保持した角鋳型へ注湯した。注湯後、1723 K に加熱したヒータの降温速度を 0.5 K/min に制御し、水冷プレートの冷却水量を 10 ~ 15 L/min に調整した。注湯から凝固過程における熱履歴は、角鋳型内に配置された 5 本の熱電対によって計測した。

H-DS 試験後、フレッケル偏析の発生位置を特定するため、インゴットを横断に 4 等分し、それぞれの断面をマクロ腐食した。その後、横断されたインゴットを縦断し、縦断面のマクロ腐食をした。マクロ腐食液は、横断面、縦断面ともに、塩酸と過酸化水素水を 1 : 1 で混合した溶液を使用した。観察の妥当性を確認するため、フレッケル偏析の一部については EPMA を実施した。

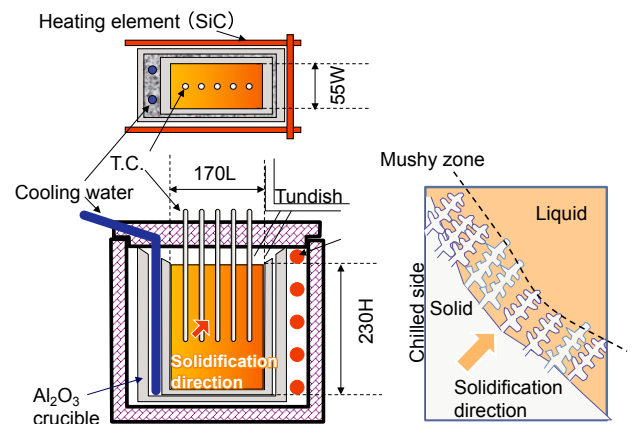


Fig. 1. Schematic image of horizontal direction.

### 2. 3 物性値計算

高温融体において物性値を取得する実験は非常に困難であるため、物性値の取得には、合金成分から物性値を計算可能な熱力学計算ソフト JMatPro ver.11.1 を用いた。JMatPro による物性値の計算は、Scheil-Gulliver モデルを組み込んだ CALPHAD 法により、多成分における各温度の相変化が詳細に計算され、求める物性値  $P$  は、式 (1) に示す混合則にて算出される<sup>9)</sup>。本報告における材料データベースは、Ni-Based Super alloy を活用した。

$$P = \sum_i x_i P_i^0 + \sum_{i > j} x_i x_j \sum_c \Omega_{ij}^c (x_i - x_j)^c \quad (1)$$

ここで、 $P_i^0$  : 物質  $i$  の物性値、 $x_i x_j$  :  $i$  および  $j$  のモル分率、 $c$  : 定数、 $\Omega_{ij}^c$  : 物質  $i, j$  間の相互作用係数である。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 フレッケル偏析の観察

一例として、Alloy A における組織観察結果を Fig. 2 に示す。横断面では、フレッケル偏析の発生位置は不明瞭であったため、横断面の中心位置で縦断し、その縦断面を本試験における代表組織として観察した。冷却体から 50 mm 以降の位置に、紐状の組織が認められた。この組織は、重力方向に対し平行に形成し、凝固界面に対応していなかった。

フレッケル偏析の生成形態の模式図を Fig. 3 に示す。一般に、周囲液相に比べて固液共存領域で溶質が濃化した液相が重い場合、重い液相は凝固界面と平行に形成し、凝固界面と対応した沈降型のフレッケル偏析となる。一方で、濃化した液相が軽い場合、軽い液相は重力の方向に対し平行に形成し、凝固界面と対応しない浮上型のフレッケル偏析となる。

したがって、今回観察されたフレッケル偏析は典型的な浮上型であると判断した。

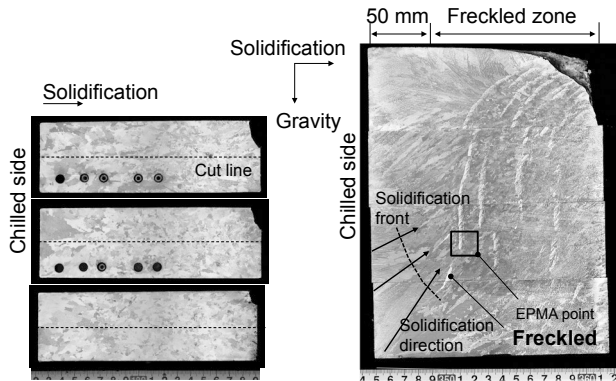


Fig. 2. Macro structure of Alloy A.

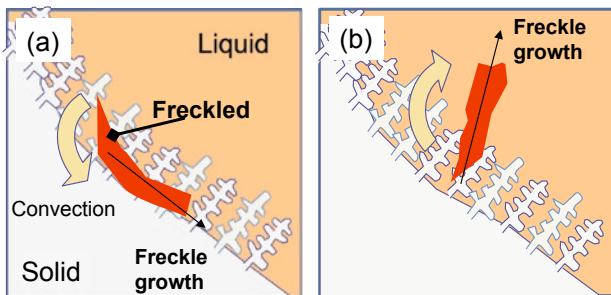


Fig. 3. Schematic image of freckle types.  
(a) Sedimentation type, (b) Floatation type

Alloy A におけるフレッケル偏析部の EPMA の結果を Fig. 4 に示す。他の領域と比較すると、Nb, Ti が特に

濃化していた。濃化部は、主成分である Ni に比べて軽い元素、重い元素も含まれるため、凝固後の成分分析によって、凝固中で発生するフレッケル偏析の生成形態を特定することは困難であった。

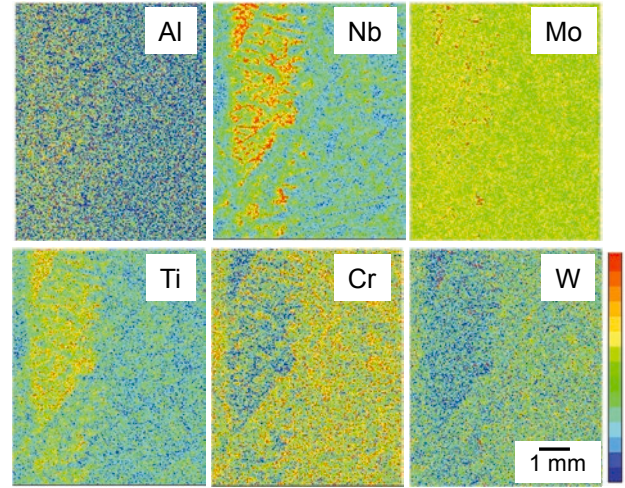


Fig. 4. EPMA image of a freckle in Alloy A.

#### 3. 2 フレッケル偏析生成の臨界条件の判定

インゴットの凝固条件を把握するため、熱電対によって得られた熱履歴を解析した。F crit の判定には、以下に示す鈴木ら<sup>10)</sup>の式を用いた。

$$C_R \cdot R^{1.1} < C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit}) \quad (2)$$

ここで、 $C_R$  : 冷却速度 (K/min),  $R$  : 凝固速度 (mm/min),  $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  : フレッケル偏析が生成する凝固条件の臨界値での  $C_R \cdot R^{1.1}$  である。

F crit となりえる固相率  $f_s$  には諸説<sup>4), 10), 11)</sup> があるため、固液共存領域における固相の割合を JMatPro にて算出し、各固相率  $f_s$  における  $C_R \cdot R^{1.1}$  を解析した。

一例として、Alloy A における  $C_R \cdot R^{1.1}$  と冷却プレートからの距離との関係を Fig. 5 に示す。水冷プレートから遠ざかるとともに、 $C_R \cdot R^{1.1}$  は減少し、約 50 mm で最初のフレッケル偏析が発生した。50 mm 以降もフレッケル偏析は断続的に生成していた。式 (1) より、 $C_R \cdot R^{1.1}$  が  $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  よりも小さい場合にフレッケル偏析が生成することから、水冷プレートから最も近い 50 mm を  $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  とした。固相率  $f_s$  の変化による  $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  の差異は 1 と小さく、凝固条件に対し、固相率  $f_s$  の影響は少ないことが分かった。

Alloy A において、フレッケル偏析のリスクが最も大きい固相率  $f_s 0.35$  を用いて、 $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  は 3 と判定した。その他サンプルについても同様の判定をした。

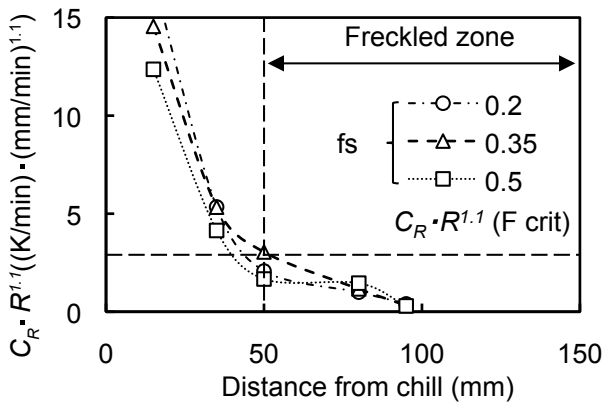


Fig. 5. Relationship between distance from chill and Solidification condition in H-DS test for Alloy A.

### 3. 3 フレックセル偏析生成の臨界条件の推定

各合金の  $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  を推定するため、梶川ら<sup>7)</sup>と同様に、凝固中に溶質が濃化した液相と周囲液相との密度差  $\Delta\rho$  と  $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  の相関性について検討した。

ただし、合金ごとで液相の密度が異なることから、密度差  $\Delta\rho$  は、式 (3) のように液相の密度にて規格化した密度差  $\Delta\rho^*$  を用いた。

$$\Delta\rho^* = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_l)/\rho_0 \quad (3)$$

ここで、 $\rho_l$ ：固液共存領域で溶質が濃化した液相の密度 ( $kg/m^3$ )、 $\rho_0$ ：液相線温度における液相（周囲液相）の密度 ( $kg/m^3$ ) である。

JMatPro を用いて算出した  $\Delta\rho^*$  と H-DS 試験によって得られた  $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  の関係を Fig. 6 に示す。  $\Delta\rho^*$  の計算に用いた固相率  $f_s$  は  $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  と同様の 0.35 とした。また、 $\Delta\rho^*$  が負の場合、沈降型のフレックセル偏析と判断し、 $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  を便宜上、負の値で記した。  $\Delta\rho^*$  の絶対値が大きくなると、 $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  の絶対値は増加し、フレックセル偏析の生成リスクは高くなる傾向が認められた。

しかし、 $\Delta\rho^*$  は、 $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  のばらつきが大きい。また、Alloy A においては、 $\Delta\rho^*$  が負であることから、フレックセル偏析の生成形態は沈降型に分類されるが、H-DS 試験では、Fig. 2 の凝固組織が示すように浮上型となり、差異があった。

以上のことから、 $\Delta\rho^*$  だけでは、 $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  を精度よく推定できないと言える。

$C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  を精度よく推定できない原因として、 $\Delta\rho^*$  以外の物性値が考慮されていないことが考えられる。一般的に、フレックセル偏析のリスクの評価で用いら

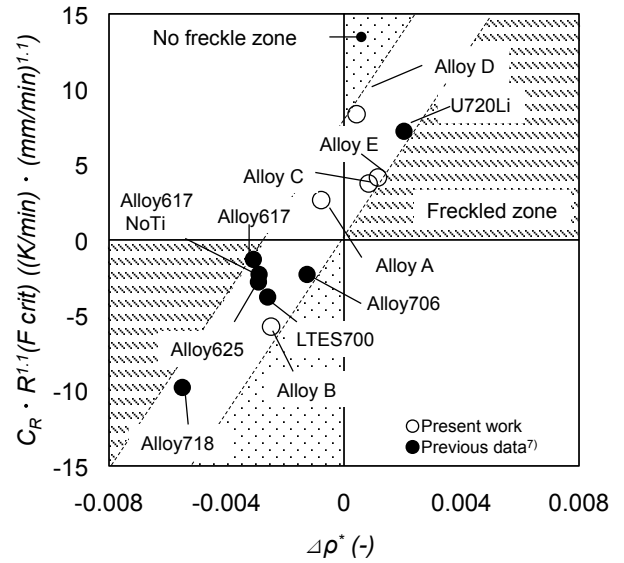


Fig. 6. Relationship between  $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  and  $\Delta\rho^*$ .

れる Rayleigh 数をもとに重要な物性値を検討した。今回は、凝固条件との相関性が確認されている式 (4) に示す Beckmann らの Rayleigh 数  $Ra$  (-) にて検討した<sup>4), 5)</sup>。

$$Ra = g \cdot \Delta\rho^* \cdot K / (\nu \cdot R) \approx 1 / (C_R \cdot R^{1.1}) \quad (4)$$

ここで、 $g$ ：重力加速度  $9.8 (m/s^2)$ 、 $K$ ：透過率 ( $m^2$ )、 $\nu$ ：動粘度 ( $m^2/s$ ) である。

物性値から  $C_R \cdot R^{1.1}$  を推定するため、式 (4) に対して、以下の仮定をした。

透過率は、固液共存領域において dendrite アーム間を流れる液相の流れやすさであるため、その流れやすさは、固液共存領域の平均動粘度  $\nu_l = \mu_l / \rho_0 (m^2/s)$  に相当すると仮定し、 $\mu_l (Pa \cdot s)$  を物性値計算によって算出される固液共存領域の固相と液相の平均粘度とした。

透過率に含まれる dendrite アーム間隔と凝固速度  $R$  の関係は、 $C_R \cdot R^{1.1}$  に相当すると仮定した。

これらの仮定により、式 (5) に示す物性値のみの Rayleigh 数  $Ra^* (s/m^2)$  を得た。

$$Ra \approx Ra^* = \Delta\rho^* / \nu_l = (\rho_0 - \rho_l) / \mu_l \quad (5)$$

$\Delta\rho^*$  および  $\mu_l$  に及ぼす固相率  $f_s$  の影響を検討した。Alloy A における一例を Fig. 7 に示す。固相率  $f_s$  が 0.35 までは  $\Delta\rho^*$  と  $\mu_l$  はほとんど変化がない。一方で、固相率  $f_s$  が 0.35 を超えると、 $\Delta\rho^*$  は急激に負の値へ変化し、 $\mu_l$  は急激に増加する。 $\Delta\rho^*$  の急激な負への変化は、物性計算より、主成分である Ni に比べて液相の密度が重く、分配係数の大きい Nb が固相率  $f_s$  の高い凝固後期に液相へ濃化するためである。 $\Delta\rho^*$  の増加は、液相流動の駆動力を増大させ、フレックセル偏析の生成を促進させる。一

方で、 $\mu_l$ の増大は、デンドライト・アーム間の液相流動を妨げることに相当し、フレッケル偏析の生成を抑制していると考えられる。

以上のことから、Alloy Aにおいて、 $\Delta\rho^*$ が正の値である固相率 $f_s$ 0.35未満の時に浮上型のフレッケル偏析が発生したと考えられる。 $\Delta\rho^*$ を算出する際、固相率 $f_s$ を一定値として取り扱おうと、フレッケル偏析のリスクを正しく推定する助けになることが示唆された。

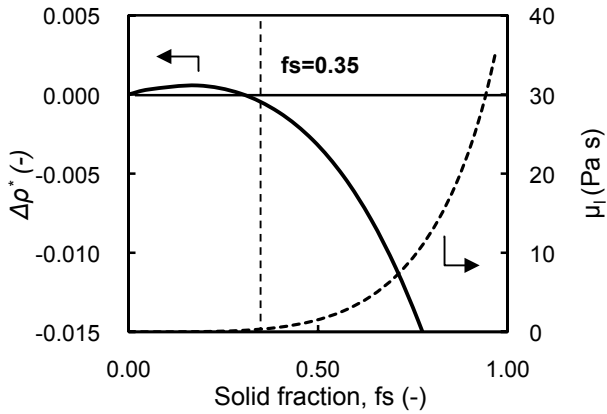


Fig. 7. Relationship between  $\Delta\rho^*$  and solid fraction for Alloy A.

Alloy Aにおける $Ra^*$ に及ぼす固相率 $f_s$ の影響を Fig. 8に示す。 $Ra^*$ は、式(5)に示すように $\Delta\rho^*$ と $\mu_l$ に依存し、固相率 $f_s$ が0~0.3の間で高く、 $Ra^*$ は、固相率 $f_s$ が0.1の時に極大値となった。

$Ra^*$ が高いほど、 $\Delta\rho^*$ による液相流動の駆動力が大きく、 $\mu_l$ による流動抵抗が小さくなることから、フレッケル偏析が最も生成しやすい条件は $Ra^*$ の極大値であると考えた。この極大値を $Ra^*(F index)$ と定義し、合金ごとに $Ra^*(F index)$ の算出を試みた。

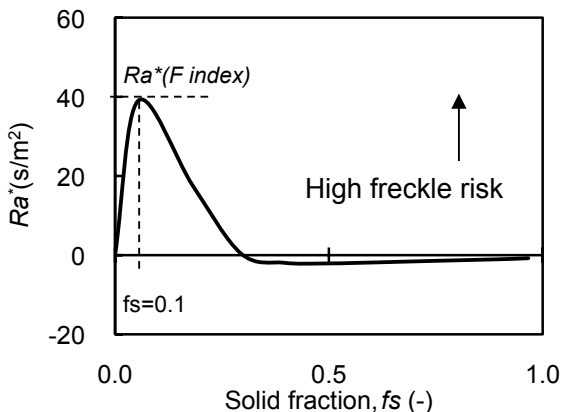


Fig. 8. Relationship between  $Ra^*$  and solid fraction for Alloy A.

H-DS 試験によって得られた $C_R \cdot R^{1.1}(F crit)$ と算出した $Ra^*(F index)$ は、次元は異なるが、Rayleigh数を基本とした式である。

$C_R \cdot R^{1.1}(F crit)$ と $Ra^*(F index)$ の関係を Fig. 9に示す。梶川ら<sup>7)</sup>の値についても物性値計算にて $Ra^*(F index)$ の算出をした。 $Ra^*(F index)$ の絶対値が大きくなるに従い、 $C_R \cdot R^{1.1}(F crit)$ は増加し、フレッケル偏析の生成リスクは高くなる傾向が認められた。

$Ra^*(F index)$ は、Fig. 6の $\Delta\rho^*$ に比べ、 $C_R \cdot R^{1.1}(F crit)$ を精度よく推定できた。

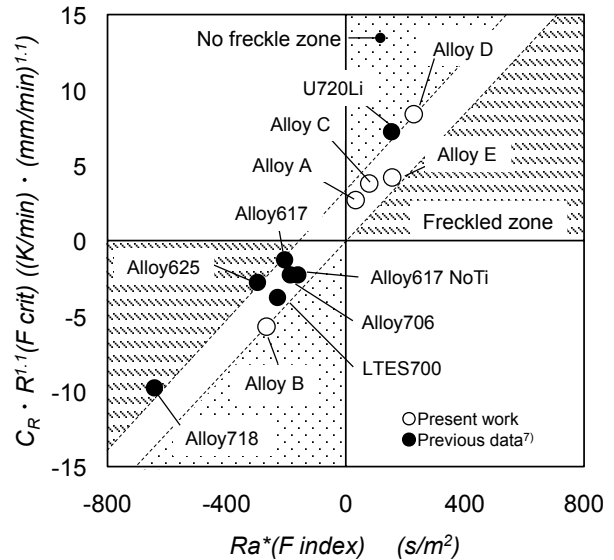


Fig. 9. Relationship between  $C_R \cdot R^{1.1}(F crit)$  and  $Ra^*(F index)$ .

### 3. 4 VARの製造条件の予測

汎用凝固解析ソフト Melt-Flow VAR ver5.0 を用いてフレッケル偏析が生成しない適切な製造条件を調査した。本ソフトは、2次元対称の単純モデルであるが、流体や磁場の影響を考慮したVARの凝固計算が可能である<sup>12)</sup>。凝固計算の境界条件は、当社フレッケル偏析抑制技術であるヘリウム(He)冷却を適用した場合、He冷却を適用しない場合のVARのプール形状や冷却速度と同様になるように設定した。物性値はJMatProにより算出した値を用いた。計算したモデルの模式図とシミュレーション結果の一例を Fig. 10に示す。製造条件の決定にあたっては、フレッケル偏析リスクが最も大きくなる $C_R \cdot R^{1.1}$ の極小値で評価を実施することにした。

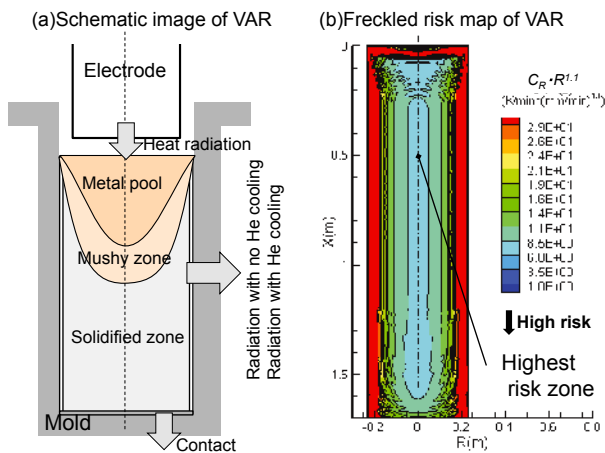


Fig. 10. Schematic image and freckle risk map in VAR simulation.

インゴット径と  $C_R \cdot R^{1.1}$  の関係の一例を Fig. 11 に示す。He 冷却の有無によらず、インゴット径の増加に伴い  $C_R \cdot R^{1.1}$  が減少し、フレックル偏析の生成リスクが増加した。He 冷却を適用した場合、径 600 mm 未満の時は、He 冷却を適用しない場合に比べ、 $C_R \cdot R^{1.1}$  が大きいですが、径 600 mm 以上では、インゴットの熱伝導に依存し、He 冷却を適用しない場合と同等の  $C_R \cdot R^{1.1}$  となった。Fig. 9 より、今回検討した合金の中で、最もフレックル偏析が生成しやすい Alloy D に対して、 $Ra^*(F index)$  から  $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  を推定すると、 $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  は 5 ~ 9 となり、径 500 mm のインゴットで製造する場合、He 冷却技術の適用が必要ながわかる。He 冷却を適用することで、Alloy A ~ D の径 500 mm 相当の VAR において、インゴットの横断および縦断マクロ観察結果から、健全なインゴットが得られること確認した。

$Ra^*(F index)$  から  $C_R \cdot R^{1.1}(Fcrit)$  を推定することで、VAR の凝固シミュレーションを用いた  $C_R \cdot R^{1.1}$  の予測により、適切な VAR の製造条件を簡便に推定できる可能性が示唆された。

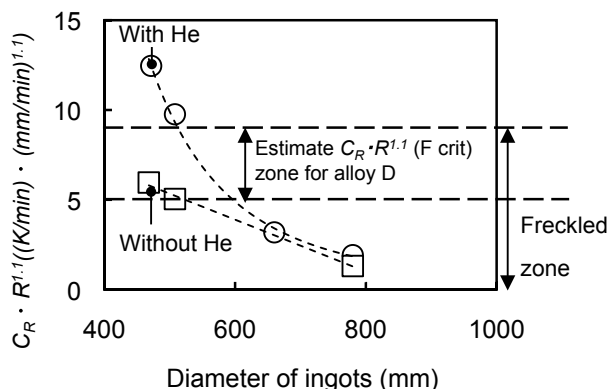


Fig. 11. Relationship between  $C_R \cdot R^{1.1}$  and diameter of ingots.

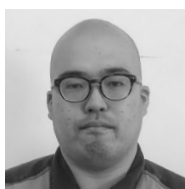
## 4. 結 言

優れた高温強度を発揮するために開発された新規鍛造用 Ni 基超合金に対して、横型一方凝固試験炉 (H-DS 試験) によってフレックル偏析が生成する凝固条件の臨界値 ( $F_{crit}$ ) を判定した。その判定結果と物性値計算との比較から  $F_{crit}$  の簡便な推定を試みた結果、以下の点が明らかになった。

- (1) H-DS試験により、 $F_{crit}$ は  $C_R \cdot R^{1.1}$ で判定できる。
- (2) H-DS試験により求められるフレックル偏析が生成する凝固条件の臨界値  $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  は、液相の密度によって規格化した密度差  $\Delta\rho^*$  によって推定できるが、ばらつきが大きく、 $\Delta\rho^*$ のみでは、 $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  の推定精度が低い。
- (3) 一方、固液共存域の液相の流動抵抗として平均粘度を考慮した  $Ra^*(F index)$  は、 $\Delta\rho^*$ のみを考慮する場合に比べて、 $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  を高い精度で推定できる。
- (4)  $Ra^*(F index)$  により推定した  $C_R \cdot R^{1.1}(F_{crit})$  と VAR凝固シミュレーションにより、工場で生産するインゴットの適切な VARの製造条件を簡便に推定できる。

## (文 献)

- 1) 守田浩貴, 鈴木寿穂: 電気製鋼, 74(2003), 1, 5.
- 2) Wan-Hong Yang, John J. de Barbadillo, Koki Morita, T. Suzuki, Wei Chen and Keh-Minn Chang: JOM (2004), 56.
- 3) Jairo Valdes, Xingbo Liu<sup>1</sup>, Paul King, Christopher Cowen, Paul Jablonski: Superalloys(2010), 79.
- 4) C. Beckmann, JGU and W. J. Boettinger: Metall. Trans A 131A(2000), 2545.
- 5) Torabi Rad, M., Kotas, P. and Beckermann, C. : in Proceedings of the 66th SFSA Technical and Operating Conference, 5.4 (2012), 1.
- 6) Koji Kajikawa, Masaru Tanaka, Shigeru Suzuki and Hitohisa Yamada: super alloys 2010, TMS(2010), 95.
- 7) 梶川耕司, 佐藤健史, 山田人久: 鉄と鋼 95(2009), 8, 613.
- 8) Koji kajikawa, Masaru Tanaka, Tomoki Sawada, Shigeru Suzuki: LMPC, (2013), 181
- 9) 木島秀弥: 鑄造工学, 86(2014), 12, 951
- 10) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼 63(1977), 1, 53.
- 11) P. Auburtin, S. L. Cockcroft and A. Mitchell: Superalloys, (1996), 443.
- 12) Kelkar, K. M., Patankar, S. V., Mitchell, A., Kanou, O, Fukada, N. and Suzuki, K.: 11th World Conference on Titanium (Ti-2007)



山下正和



堀亜由美



山本 和巳