技術資料

Technical Paper

700 °C 級 A-USC 蒸気タービン用低熱膨張 Ni 基超合金 LTES700R

倉田征児*¹, 植田茂紀*¹, 野田俊治*¹, 山本隆一*², 角屋好邦*², 中野 隆*³,
田中良典*³, 馬越龍太郎*³

Ni-Based Superalloy “LTES700R” with Low Thermal Expansion for Advanced 700 °C -Class Steam Turbines

Seiji Kurata, Shigeki Ueta, Toshiharu Noda, Ryuichi Yamamoto, Yoshikuni Kadoya,
Takashi Nakano, Yoshinori Tanaka, and Ryotaro Magoshi

Synopsis

Advanced 700 °C class steam turbines require using Ni-based superalloys instead of conventional ferritic 12Cr steel which is insufficient in creep strength and oxidation resistance above 650 °C. The superalloys, however, possess quite higher coefficient of thermal expansion (CTE) than the 12Cr steel. So far authors examined the influence of alloying elements on CTE and the high temperature strength of the Ni-based superalloys. Consequently “LTES700R” was developed for steam turbine, which has low CTE and sufficient creep strength. LTES700R is corrected Mo amount to inhibit the Laves phase and added W to reduce CTE instead of Mo within the range that alfa-tungsten does not precipitate. In addition, Al and Ti, which form gamma-prime, were increased to make up for deteriorating of the strength by Laves phase free. The creep rupture strength of LTES700R manufactured by laboratory forging is higher than that of advanced 12Cr steel owing to be strengthened by gamma-prime [Ni₃(Al, Ti)] phase precipitates. The CTE of LTES700R is lower than that of Refractaloy 26®, and slightly higher than that of 12Cr steel. The phase of LTES700R is stable until 5000 hr heating from 550 °C to 750 °C.

1. 緒 言

環境問題への関心が高まるにつれ、温室効果をもたらし CO₂ 削減の要求が強くなっている。このニーズに対応するため、発電プラントにおいては発電効率を高めるために高温、高圧化し、燃料の使用量を抑えることが必要である。日本では現在およそ 20 基の 600 °C 級超々臨界圧発電 (USC, Ultra Super Critical) プラントが稼動しているが、将来的な世界の燃料消費量増加に備え、蒸気温度が 700 °C から 800 °C に達する A-USC (Advanced Ultra Super Critical) と呼ばれる先進超々臨界圧プラントの開発が進められている^{1)~3)}。

600 °C 級蒸気タービンには通常、12Cr フェライト系耐熱鋼が使われているが、A-USC 蒸気タービンでは高温強度が不足するため Ni 基超合金の適用が必要となる。Ni 基超合金はコスト面や大型品の溶解、鍛造に必要な製造能力の制約から、ローターなどの高温部の使用に限定され、低温部にはフェライト系耐熱鋼を使用した溶接構造が必須となる⁴⁾。しかしながら、一般的に Ni 基超合金はフェライト系耐熱鋼に比べて熱膨張係数が大きいため、溶接構造ではローター軸方向や Ni 基超合金とフェライト系耐熱鋼との接合部での熱膨張の違いから、構造が複雑となる。そのため、溶接構造のローターを作製する場合には設計時の制約を減らすため、フェライト系耐熱鋼に

2008 年 5 月 25 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 三菱重工業(株)高砂研究所, 工博 (Dr., Eng., Takasago Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.,)

* 3 三菱重工業(株)原動機事業本部 (Power Systems Headquarters, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

近い熱膨張係数を有する Ni 基超合金が望まれる。

これまで筆者らは熱膨張係数と高温強度におよぼす合金元素の影響について実験を行い、蒸気タービン用のボルト、ブレード用として 12Cr フェライト耐熱鋼並に熱膨張係数が低く、従来の Ni 基超合金 Refractaloy26[®] (Fe-38Ni-18Cr-20Co-3.2Mo-2.6Ti-0.2Al) 並に高温強度が高い Ni 基超合金「LTES700」(Ni-12Cr-18Mo-0.9Al-1.15Ti) を開発した⁵⁾。

LTES700 は γ' [Ni₃(Al, Ti)] 相と Laves 相 [Ni₂(Cr, Mo)] の 2 種類を複合析出させることにより、700℃ までは優れた特性を有している。しかしながら、LTES700 の Laves 相は 750℃ 付近で消失し、強化に寄与しなくなることが確認されている。A-USC プラントで発電効率をさらに向上させるためには蒸気温度が 750℃ から 800℃ に達する場合も考慮しておかなければならない。700℃ より高い温度域で安定した高温強度を確保するためには、高温まで安定である γ' 相のみによる析出強化とした材料が必要となる。さらに、タービンローターのような大型部品を製造するためには、熱間加工性や溶接性などの製造性がよいことも求められる。

本報では γ' 相のみによって強化され、既存の Ni 基超合金と同等の高温強度を有し、12Cr フェライト系耐熱鋼並に熱膨張係数が低い A-USC 蒸気タービン用 Ni 基超合金として開発した「LTES700R」の合金設計の考え方と機械的性質について報告する。

2. 合金設計

2.1 考え方

Laves 相の析出を抑制し、 γ' 相のみを析出させるためには Laves 相の形成元素である Mo 量を低減する必要がある。しかしながら、Mo は熱膨張係数（以下 CTE）の低減に有効であるため、LTES700 と同等の低い CTE を保つためには Mo 以外の他の元素で Mo を置き換える必要がある。筆者らはこれまでに CTE は式 (1) で予測できることを明らかにしており⁵⁾、Mo と同様に CTE 低減に有効な元素として W が挙げることができる。

$$\text{CTE} = 13.87 + 7.28 \times 10^{-2} \times \text{Cr} + 3.75 \times 10^{-2} \times (\text{Ta}+1.95\text{Nb}) + 1.98 \times 10^{-2} \times \text{Co} + 7.3 \times 10^{-5} \times \text{Co}^2 - 1.84 \times 10^{-2} \times \text{Al} - 7.95 \times 10^{-2} \times \text{W} - 8.24 \times 10^{-2} \times \text{Mo} - 1.63 \times 10^{-1} \times \text{Ti} \dots\dots\dots(1)$$

一方で W 量が多過ぎる場合には α -W 相の生成により、靱性を損なう可能性がある⁵⁾。従って、 γ' 相単独で強化される CTE の低い合金を開発するためには、W 量を α -W 相が生成しない上限までの添加とし、かつ Mo 量を Laves 相が生成しなくなるまで低減することが必要となる。

2.2 タングステン量の検討

まず W 量の上限を把握するため、Mo+1/2W 質量 % を一定に保ったまま W 量を増加させ、 α -W 相生成の有無を調査した。Mo 量と W 量は質量 % での和を一定に保ち、CTE の変化を抑えるために Mo+1/2W 量で整理している。Table 1 に供試材 LTW3, 6, 7, 8, および LTES700 の組成を示し、Fig.1 にそれぞれの Mo 量と W 量の位置付けを示す。LTW3, 6, 7, 8 の Mo+1/2W 量は CTE を LTES700 と同等とするため 17.7 mass% とした。加えて、

Fig.1. Mo and W contents in the designed alloys and LTES700.

Table 1. Chemical composition of experimental alloys (mass%).

Alloy	C	Cr	Mo	W	Al	Ti	Co	Fe	Ni	Mo+1/2W	Al+Ti(at.%)
LTW3	0.029	12.0	14.2	7.0	1.48	0.91	—	—	bal.	17.70	4.64
LTW6	0.032	12.0	12.2	11.0	1.54	0.91	—	—	bal.	17.70	4.88
LTW7	0.034	12.1	10.2	15.0	1.55	0.90	—	—	bal.	17.70	4.99
LTW8	0.032	12.1	8.2	19.0	1.49	0.92	—	—	bal.	17.70	4.99
LTW10	0.031	12.0	6.2	7.0	1.50	0.90	—	—	bal.	9.70	4.52
LTW13	0.031	12.0	10.2	7.0	1.47	0.90	—	—	bal.	13.70	4.57
LTES700	0.030	12.0	18.1	0.06	0.87	1.29	—	—	bal.	18.13	3.49
Refractaloy26	0.03	18	3.2	—	0.2	2.6	20	bal.	38	3.2	3.53

Laves 相を析出させないことによる強度低下を補うために Al+Ti 量を増加した。

Fig.2 に LTW3, 6, 7, 8 の光学顕微鏡写真を示す。相同定のため、10 %AA 液 (10 % アセチルアセトン + 5 % テトラメチルアンモニウム + メタノール溶液) による電解抽出を行い、抽出残渣の X 線回折を行った結果を Fig.3 に示す。W 量が 7 mass% の LTW3 では M_6C 炭化物のみが同定されたが、W 量が 11 mass% 以上の LTW6, LTW7, LTW8 では M_6C 炭化物に加えて α -W 相が生成することが確認された。これにより W 添加量の上限は 7

Fig.2. Microstructure of designed alloys.(a)LTW3,(b)LTW6,(c)LTW7,(d)LTW8.

Fig.3. X-ray analysis of LTW3,6,7,8.

mass% であることが明らかとなった。

2. 3 モリブデン量の検討

次に、Laves 相の生成におよぼす Mo 量の影響を調査するため、Mo 量を 10 mass% とした LTW13 と 6 mass% まで低減した LTW10 を設計した。いずれの供試材も α -W 相が生成しないように W 量は LTW3 と同等の 7 mass% とした。Laves 相の生成有無を確認するために Laves 相の析出温度である 600℃ で 1000 時間時効し、LTW3, 10, 13 の組織観察を行った。Fig.4 に 10 %AA 溶液でエッチングした SEM 観察組織を示す。Mo 量が 14 mass% の LTW3 と 10 mass% の LTW13 では Laves 相が析出するが、Mo 量が 6 mass% の LTW10 では Laves 相は確認されず、Laves 相の生成を抑制するためには Mo 量を 6 mass% まで低減する必要があることが明らかとなった。LTW10 は 600℃, 650℃, 700℃ のいずれの温度で長時間保持しても Laves 相と α -W 相のどちらも生成せず、相安定性が高いことが確認された。LTW10 を開発合金として選定し、「refined」の R を取って「LTES700R」と命名した。

Fig.4. SEM images after 600℃, 1000 hrs aging. (a) LTW3 (14.2 %Mo), (b) LTW13 (10.2 %Mo), (c) LTW10 (6.2 %Mo).

3. LTES700R の特性

3. 1 供試材および実験方法

Table 2 に特性評価を行った LTES700R の組成を示す。Al 量と Ti 量は製造時に変動し易いため、Ti/Al 比の影響についても同時に調査した。供試材を真空誘導炉で溶解し、直径 140 mm、高さ 380 mm の 50 kg インゴットを作製した。その後、直径 15 mm の棒材へ鍛造した。棒材は 1100℃, 2 時間の溶体化処理後水冷され、種々の条件で時効処理を行い、硬さ測定および組織観察を行った。

Table 2. Chemical composition of LTES700R (mass%).

Alloy	C	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ni	Al+Ti(at.%)	Ti/Al
LTES700R-1	0.031	12.0	6.2	7.0	1.50	0.90	bal.	4.52	0.60
LTES700R-2	0.030	12.0	6.2	7.0	1.66	0.67	bal.	4.58	0.40

熱処理条件を選定し、室温から800℃までの平均熱膨張係数の測定と、室温から700℃までの引張試験、および600℃から750℃までのストレス・ラプチャー試験を行った。

3. 2 時効硬化特性

Fig.5に700℃から800℃での時効後の硬さを示す。LTES700Rは725℃から775℃の一段時効により30 HRC

Fig.5. The effect of aging temperature on hardness.

Fig.6. Hardening in the double aging.

以上の硬さが得られる。LTES700Rは725℃から775℃まで一定の硬さであり、700℃以上でも安定している。Fig.6は2段時効後の硬さを示す。2段時効後には1段時効よりも硬さが3 HRC程度上昇した後、一定の硬さを保っている。Laves相を使わず γ' 相のみにより強化されているため、LTES700Rの硬さが安定しているものと考えられる。

3. 3 組織

Fig.7に2段時効後のLTES700Rの光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した組織を示す。光学顕微鏡で観察されるブロック状の析出物は溶体化処理時に未固溶で残留した M_6C 炭化物のみであり、 $\alpha-W$ 相は確認されない。一方、TEM観察では球状に密集して存在する γ' 相が確認され、LTES700のようなLaves相の生成は確認されない。

Fig.7. Microstructure of LTES700R double-aged. (a)Optical microscope, (b)TEM.

3. 4 熱膨張係数

室温から800℃までの平均熱膨張係数を、一般的な12Crフェライト系耐熱鋼と蒸気タービン用合金Refractaloy26と合わせてFig.8に示す。LTES700RはMo+W量の低減によりLTES700よりも高いものの、Refractaloy26よりも低く、12Cr鋼に近い熱膨張係数を有している。

3. 5 機械的性質

室温と高温での引張強さおよび延性を、LTES700と600℃級ローター材として使われている新12Cr鋼TMK1[®]と比べてFig.9に示す。LTES700Rの室温での強度はLaves相を無くしたためLTES700よりも低い一方、700℃での強度はLTES700と同等である。TMK1と比べると、LTES700Rは室温で同等の0.2%耐力を有し、高温では高い強度を有する。LTES700Rの700℃での0.2%耐力は

Fig. 8. Mean CTE of LTES700R.

Fig. 9. Tensile properties of alloy LTES700R, LTES700 and advanced 12Cr steel (TMK1).

TMK1 の 600℃での 0.2% 耐力よりも高い。

LTES700R のクリープ破断強度をラーソンミラーパラメータで整理し、630℃級タービンのローター材として使われている MTR10[®]と 比較して Fig.10 に示す。LTES700R の 700℃, 1000 h クリープ破断強度は MTR10 よりも 300 MPa 以上高い。

Fig.10. Creep rupture strength of alloy LTES700R and advanced 12Cr steel.

3. 6 相安定性

450℃から 700℃で長時間加熱後のビッカース硬さを Fig.11 に示す。30 HV 程度の小さな硬さの変化しかなく、硬さは安定している。Fig.12 に 650℃で 1000 時間加熱後の TEM 観察組織を示す。Fig.6 の 2 段時効後の組織と同

Fig.11. Relationship between Vickers hardness and aging time from 450℃ to 700℃.

様に γ' 相のみが観察され, LTES700R の相が安定していることを示している。

Fig.12. TEM microstructures of alloy LTES700R after 1000 hrs of heating at 650 °C .(a) Bright field image, (b) Electron diffraction pattern (B=001).

4. まとめ

- (1) LTES700R は Laves 相と α -W 相の生成を抑制して γ' 相単独での強化とし, かつ熱膨張係数を低くするために LTES700 から Mo 量と W 量を適正化した。
- (2) LTES700R の平均熱膨張係数は一般的な超合金 Refractaloy26 よりも低く, 12Cr フェライト系耐熱鋼に近いレベルである。
- (3) LTES700R は室温で新 12Cr 鋼 (TMK1) に近い 0.2 % 耐力を有し, 高温での強度, 特に引張強さと伸びに優れている。
- (4) LTES700R の 700 °C, 1000 h クリープ破断強度は 630 °C 級タービンロータ材 (MTR10) よりも 300 MPa 以上高い。
- (5) LTES700R は 450 °C から 700 °C までの温度で相安定性に優れている。
- (6) LTES700R は A-USC 蒸気タービン用材料として有望な材料であり, 今後量産規模での大型品の製造性を確立し, 実機への適用検討を進めていく予定である。

(文 献)

- 1) R. Blum and R. W. Vanstone: Proceedings of the 8th Liege conference, Liege, (2006), 41.
- 2) R. Viswanathan, J. F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker and B. Vitalis: Proceeding from the Fourth International Conference on Advanced in Materials Technology for Fossil Power Plants, (2005), 3.
- 3) M. Sato, M. Yaguchi, Y. Tanaka, J. Iwasaki, M. Fukuda, E. Saito, H. Nakagawa, A. Shiibashi and S. Izumi: The THERMAL AND NUCLEAR POWER, 57 (2006), 89.
- 4) R. Yamamoto, Y. Kadoya, S. Ueta, T. Noda, R. Magoshi, S. Nishimoto and T. Nakano: ibid 2., 623.

- 5) 山本隆一, 角屋好邦, 河合久孝, 馬越龍太郎, 植田茂紀, 野田俊治, 磯部晋: 鉄と鋼, 90 (2004), 37.
- 6) Y. Nakabayashi, A. Hizume, Y. Takeda, Y. Takano, T. Fujikawa, H. Yokota, A. Suzuki, S. Kinoshita, M. Koono and T. Tsuchiyama: The First International Conference on IMPROVED COAL-FIRED POWER PLANTS, (1986), 8.
- 7) Y. Kagawa, F. Tamura, O. Ishiyama, O. Matsumoto, T. Honjo, T. Tsuchiyama, Y. Manabe, Y. Kadoya, R. Magoshi and H. Kawai: Proceedings of the 14th International Forgemasters Meeting 2000 (2000), 301.