論 説

ガスタービン用 MA 酸化物分散強化型 Ni 基新超合金の開発および評価

金 泳吉*, 朴 俐柱*, 金 相範*, 洪 淳亨*

Development and Characterization of an Advanced MA ODS Ni-Base Superalloy for Gas Turbine Applications

Y.G.Kim, L.J. Park, S.B. Kim and S.H. Hong

Synopsis

A new experimental oxide dispersion plus gamma prime strengthened Ni-base alloy of Alloy 92 (Ni/8Cr/6.5Al/6W/3Ta/1.5Mo/3Re/5Co/1Ti/0.15Zr/0.01B/ 0.05C/1.0Y₂O₃, mass %) was developed for gas turbine applications. The purposes of this work were to characterize the recrystallization behavior and evaluate the properties of the Alloy 92 by varying thermomechanical processing and heat treatment conditions.

Mechanical properties of Alloy 92 were evaluated after gamma prime precipitation hardening on the zone annealed bars. The yield strength of Alloy 92 at 760°C and 982°C is higher than MA 6000. The 100-hour rupture strength of Alloy 92 at 760°C and 982°C is 630MPa and 280MPa, respectively. This work shows that the enhancement of the intermediate temperature properties of MA ODS alloys could be achieved by increasing the amount of gamma prime precipitates, as in this Alloy 92.

1. 緒 言

タービン入口温度の上昇は、ガス・タービンの出力向上および燃費改善に極めて有効である。初段タービン動翼を初めとする各種部品用に開発された高性能耐熱合金群は、その実現に大いに寄与してきた。中でも、融点直下まで高強度を維持できる酸化物分散強化型(ODS)合金には、大きな期待が寄せられている。

この種の合金の画期的な製法が、1960年代後半に INCO Alloys International が開発したメカニカル・アロイイングである^{1),2)}。まず、何種類かの純金属粉末と酸化物(Y₂O₃)微粉末を、高エネルギーのボール・ミル中で処理し、異種金属箔片が層状に接合した粉体とする。これを HIP または熱間押出で焼結し、固相拡散によって均質な合金を得る。すなわち、溶融を伴わない、機械的な手法のみによる合金化というのが、その名の由来である。結晶粒内を強化する微細酸化物粒子は、この中に均一に分散している。これに必要な加工を施した後、高温焼鈍(低融点の γ' 強化型合金では、帯域焼鈍=Zone Annealing)で一方向に伸びた粗大二次再結晶粒組織とし、高温における粒界クリーブ

1994年3月10日受付

*Dept. of Material Science and Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and
Technology, Taejon, Korea.

を抑制する。

このプロセスは、活性元素の Al および Ti を含む γ' 強化型合金の ODS 化にも適用可能である。この種の合金で実用化されている唯一のものは MA 6000 で、その公称組成は Ni-15Cr-4W-2Mo-4.5Al-2.5Ti-2Ta-0.15Zr-0.05C-0.01B-1.1Y₂O₃ (mass %) である^{3),4)}。これは耐酸化・硫化性に優れ、1093℃以上におけるクリープ強度が Ni 基単結晶超合金よりも高いので、1991年イギリスで、産業用ガス・タービン初段タービンの中実動翼材として採用された⁵⁾。

上でのべたように、MA 6000は高温域の強度に優れているが、これよりも低い中間温度域では、Ni 基単結晶超合金に劣る。それは、この温度域における強化相の γ' の体積率が45%に過ぎないからである。これを Ni 基単結晶超合金並の65%に上げ、中間温度域における高強度化を図ったのが、INCO Alloys International の Alloy 92である⁶⁾。この合金では、析出強化元素である (Al+Ti) 量を高め、これによる相安定性劣化を相殺するために Cr を低めている。また、固溶強化元素として、Re も添加している。

ここでは、実験合金 Alloy 92の二次再結晶挙動と、その結果得られた一方向粗大結晶粒材の機械的性質を MA 6000と比較して紹介する。

2. 実験方法

供試材の Alloy 92の公称組成を Table I に示す。高エネルギーのボール・ミルで処理した粉体を軟鋼製の缶に封入して、1176℃で押出し、直径18mmの丸棒とした。

二次再結晶挙動に及ぼす温度の影響の調査には、静止帯域焼鈍を適用した。すなわち、200mm間に、550℃から1290℃の温度勾配を有する特殊な炉で、熱押材を30分間加熱し、熱押方向に平行な縦断のマクロ組織を観察した。これは、結晶粒が粗大化する二次再結晶温度を決定するための簡

便な方法であり、最も粗大で伸長した組織が得られる臨界温度 (T_{SRX}) が求められる。また、加熱時間は光学顕微鏡観察と X 線回折により決定した。

結晶粒のアスペクト比 (GAR) は帯域焼鈍の最高温度帯の温度および移動速度のいずれかを変えることにより変化する。これらの影響を調査した後、引張、クリープおよびクリープ破断試験片の帯域焼鈍は、1300℃、55mm/h の一定条件とした。その後、3段階の熱処理 (0.5h/1235℃/AC+2h/954℃/AC+24h/843℃/AC) を施して、 γ' を析出させた。試験片の引張軸は熱押方向に平行で、標点は直径6mm、長さ30mmである。引張試験時のクロスヘッド速度は0.06mm/minである。すべての試験は大気中で行った。

3. 結果および考察

3.1 静止帯域焼鈍における二次再結晶挙動

温度勾配を付けて加熱した丸棒の概略図を Fig. 1 に示す。この図の(a)には加熱中の材料内の温度分布を示した。図(b)に見られるように、棒材には低温側から高温側にかけて、微細粒の一次再結晶領域 (A1)、遷移領域 (A2)、および粗大伸長粒の二次再結晶領域 (A3) が認められる。各領域の TEM 像を Photo. 1 (a), (b), (c) に示す。温度勾配を与えて加熱した材料の一次再結晶領域 (A1) の TEM 像は、熱押したままの状態のものと同様であった。遷移領域 (A2) においては、 T_{SRX} 以上に加熱されたところから、いくつかの結晶粒が急速に成長し、それらの周囲の微細粒を消費し始める。これらの粗大になった結晶粒は、それらが互いに衝突し合うまで成長し、微細粒が消費され尽くした時点で、粒成長が停止する。二次再結晶領域 (A3) においては、十分に成長した γ 結晶粒内に γ' が存在している。その超格子回折像を Photo. 1 (d) に示す。 γ マトリックスと γ' 析出物の共通した品帯軸は [011] であった。

太い試験片 (直径18mm) を完全に二次再結晶さ

Table I. The nominal compositions of Alloy 92 and MA 6000.

(mass %)													
Alloy	Ni	Cr	W	Mo	Re	Al	Ti	Ta	Co	Zr	C	B	Y ₂ O ₃
Alloy 92	Bal.	8.0	6.0	1.5	3.0	6.5	1.0	3.0	5.0	0.15	0.05	0.01	1.1
MA 6000	Bal.	15.0	4.0	2.0	—	4.5	2.5	2.0	—	0.15	0.05	0.01	1.1

Fig. 1. (a) Schematic diagram of a stationary gradient annealed bar,
(b) Optical microstructure of a gradient annealed bar.

Photo. 1. Transmission electron micrographs of stationary annealed bar. (a) Primary recrystallization area (A1), (b) Transition zone (A2), (c) Secondary recrystallization region (A3), (d) Selected area diffraction pattern of gamma prime precipitates.

せるためには、 T_{SRX} 以上の温度での保持が必要である。Fig. 2に、1290℃で加熱した熱押材のX線回折パターンを示す。材料の熱伝導率が小さいため、試験片の中心まで、粗大で伸長した組織のパターンを得るのに、約4minを要した。

3.2 帯域焼鈍による二次再結晶挙動

本研究では、加熱炉の加熱帯最高温度と移動速度を変化させ、縦方向と横方向の結晶粒径比(GAR値)を測定した。また、同一の帯域焼鈍条件下で、GARに及ぼす試験片の形状の影響を調査するため、先端が平らなものと尖った丸棒を比較した。

帯域焼鈍における加熱帯の最高温度がGARに

及ぼす影響をFig. 3に示す。この温度を1250℃から1290℃まで上昇させるにつれて、GARは増加する。また、先端部が尖った試験片の方が、平らなものより高いGAR値を示した。これは前者の先端では生成核数が小さいので、隣接粒間の干渉が少ないためと考えられる。なお、図中に、等温焼鈍の効果も示したが、帯域焼鈍材に比較してGARは小さい。次に、加熱炉の移動速度の影響をFig. 4およびPhoto. 2に示す。移動速度が低いほど、GARは高値を示した。

3.3 機械的性質

焼鈍後、析出硬化処理を施したAlloy 92の引張試験結果をTable IIに示す。また、高温の耐力を

Fig. 2. The X-ray diffraction patterns obtained with varying annealing time of Alloy 92.

(a) 30s, (b) 60s, (c) 120s, (d) 180s, (e) 240s, (f) 300s.

Fig. 3. The variation of grain aspect ratio of Alloy 92 with zone annealing temperature with a constant furnace travel speed of 9cm/h.

Fig. 4. The variation of grain aspect ratio of Alloy 92 with varying furnace travel speed in zone annealing with a maximum hot zone temperature of 1290°C.

Photo. 2. Optical micrographs of zone annealed Alloy 92 with maximum hot zone temperature of 1290°C, furnace travel speed of (a) 5cm/h, (b) 9cm/h.

Fig. 5 に示す。これによれば、800°C以上では、Alloy 92の耐力が MA 6000よりも高いことが分かる。

Alloy 92と MA 6000の760°Cにおけるクリープ試験の結果をTable IIIに示す。また、760°Cおよび982°Cにおける破断試験の結果を Fig. 6 に示す。これらの温度における Alloy 92の破断強度は、タービン動翼用の既開発合金である MA 6000よりも高い。

Table II. Comparison of tensile properties of Alloy 92 with MA 6000.

Alloy	Test temperature	0.2% Y.S. (MPa)	U.T.S. (MPa)	Elong. (%)	R.A. (%)
MA 6000	R.T.	1 275	1 284	2.0	6.0
	760°C (1 400°F)	902	923	3.5	7.5
	1 093°C (2 000°F)	216	259	5.5	21.0
Alloy 92	R.T.	1 220	1 253	7.2	6.54
	871°C (1 600°F)	675	701	2.2	4.59
	982°C (1 800°F)	445	460	2.8	1.89

Fig. 5. The variation of yield strength with varying temperature of Alloy 92 and MA 6000.

Table III. Creep properties for Alloy 92 and MA 6000 at 760°C.

Alloy	Stress (MPa)	Life (h)	Elong. (%)	Steady state creep rate ($\times 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$)
MA 6000	565.8	110.3	3.9	6.22
	552	110.7	3.0	3.42
	538	165.9	4.1	3.51
Alloy 92	620.9	125.3	1.6	2.71
	683.2	23.2	5.2	—
	622.18	161.3	1.8	2.5

Fig. 6. Stress-rupture properties of Alloy 92 and MA 6000.

4. 結 論

公称組成 Ni-8Cr-6W-1.5Mo-3Re-6.5Al-1Ti-3Ta-5Co-0.15Zr-0.05C-0.01B-1.1Y₂O₃ (mass %), γ' 体積率65%の実験 ODS 合金 Alloy 92の再結晶挙動は、以下のとおり。

(1) 熱間押出ままの材料は、0.35~0.65 μ mの極めて微細な等軸一次再結晶粒からなる。

(2) これを二次再結晶させると、[011]の優先方向に発達した伸長粒となる。

(3) その結晶粒アスペクト比は、帯域焼鈍時の高温帯温度が高く(~1290℃)、移動速度が低い(~3cm/h)ほど大きくなる。

(4) 二次再結晶粒の形態および寸法は、処理材の形状および熱処理条件によって変化する。

最適熱処理を施した Alloy 92の長手方向の高温強度は、MA 6000よりも優れることが、次のような実験値で実証された。

800℃以上の耐力

760および982℃のクリープ破断強度

本研究は、INCO Alloys Internationalと Korea Advanced Institute of Science and

Technology (KAIST)との国際協力プロジェクトの一環として行われた。

[訳者注] 本文は、上記プロジェクト内の非公開資料の一部を、両者の許可を得て抜粋し、再構成したものである。内容に不備または誤謬があれば、それはすべて訳者の負うところである。

(磯部 晋, 附田賢治 訳)

(文 献)

- 1) J.S. Benjamin: Metall. Trans., 1A (1970), 2943
- 2) G.A.J. Hack: 電気製鋼, 57(1986), 341
- 3) H.F. Merric, L.R. Curwick and Y.G. Kim: NASA CR-135150, (1977)
- 4) Y.G. Kim and H.F. Merric: NASA CR-159493, (1979)
- 5) Anon.: Metal Powder Rept., 47(1992) 7/8, 46
- 6) R.C. Benn and P.K. Mirchandani: "Dispersion Strengthening by Mechanical Alloying", published in New Materials by Mechanical Alloying Techniques, DGM, (1989), 157