Ir を添加した第 5 世代 Ni 基単結晶超合金のクリープ強度

小林 敏 治¹ 原 田 広 史¹ 大 沢 真 人¹ 佐 藤 敦 史²

¹物質・材料研究機構材料研究所超耐熱材料グループ

²芝浦工業大学大学院材料工学専攻環境材料研究室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 12 (2005), pp. 1099–1103

© 2005 The Japan Institute of Metals

Creep Strengths of Ir-Containing 5th Generation SC Superalloys

Toshiharu Kobayashi¹, Hiroshi Harada¹, Makoto Osawa¹ and Atsushi Sato²

¹National Institute for Materials Science, Materials Engineering Laboratory, High Temperature Materials Group., Tsukuba 305-0047

²The Graduate School of Shibaura Institute of Technology, Tokyo 108-0023

Our Ni-base single crystal (SC) superalloys that have been designated as 4th and 5th generation SC alloys contain Ru for the enhancement of microstructure stability. The authors have previously reported that Ir addition was as effective as Ru for enhancing the microstructure stability.

In this paper, Ir was added to TMS-173, a new 5th generation SC alloy, by substituting out Ru. The creep strength of this new SC alloy, designated as TMS-173(Ir), was then compared to that of the original Ru-containing alloys, TMS-173. Creep tests were conducted for these SC superalloys under several conditions: 800°C/735 MPa, 900°C/392 MPa, 1000°C/245 MPa and 1100°C/137 MPa. The Ir-containing alloys showed shorter creep rupture life than the Ru-containing one in higher temperature and lower stress conditions such as 1100°C/137 MPa. However, at lower temperature and higher stress conditions, the Ir-containing alloy showed longer creep rupture life than Ru-containing one; the former showed 3.2 times longer creep rupture life than the latter in the creep tests at 900°C/392 MPa. Microstructure observations of creep-ruptured specimens confirmed that Ir was as effective as Ru for microstructure stability.

(Received April 26, 2005; Accepted October 26, 2005)

Keywords: nickel-base superalloy, single crystal, creep, ruthenium, iridium

1. 緒 言

近年開発された最新のジェットエンジンや産業用ガスタービンの第 1 段動翼には、高効率化を目的として、高い耐用温度を有する第 2 および第 3 世代の Ni 基単結晶 (以後 SC と呼ぶ) 超合金が使用されている¹⁾。次世代のジェットエンジンや産業用ガスタービンでは、さらなる高効率化が求められており、耐用温度がより高く、組織安定性にも優れた第 4 および第 5 世代の SC 超合金の使用が検討されている²⁾。

物質・材料研究機構 (NIMS) の開発した第 4 世代 SC 超合金 TMS-138³⁾ では以下の 2 つの点に着目して高強度化が図られている。1 つは第 3 世代 SC 超合金に比べ格子定数ミスフィットを負により大きくすることを意図して Mo を 1 mass% 程度多く添加してあることである。これにより、ラフト組織の形成が促進される。2 つ目は、Ru が多く添加されていることである。Ru 添加により Mo を増量しても TCP 相を析出することなく高強度な SC 超合金が得られている⁴⁾。第 5 世代 SC 超合金では Mo の他に固溶強化元素の Re も多く添加し、同時に Ru 添加量もさらに増量している。その結果、第 4 世代 SC 超合金に比べクリープ破断時間が 2 倍

以上に延長し、優れた SC 超合金となっている⁵⁾。以上のように NIMS における第 4 および第 5 世代 SC 超合金開発は、Ru を添加することで他の固溶元素をこれまでに比べより多量に添加できるという材料設計に特徴がある。

著者らは Ir でも Ru 同様の組織安定化効果が期待されることを報告している⁶⁾。本報は、NIMS が開発した組織安定性に優れ耐用温度の高い第 5 世代 SC 超合金 (TMS-173) をベース合金として、Ru を同量 (at%) の Ir で全て置換した新たな合金を作製し、クリープ強度および組織におよぼす Ir 置換の影響について検討したものである。

2. 実 験 方 法

Table 1 に、Ru を 3.2 at% 含む TMS-173(Ru) とその Ru を同量 (at%) の Ir に置き換えた TMS-173(Ir) の 2 合金の化学組成を示す。

まず直径 10 mm、長さ 130 mm の単結晶丸棒 8 本を、一方向凝固鑄型のスターター上部に単結晶製造用セクターを取り付けた鑄型を使用し、200 mm/h の凝固速度で鑄造した。鑄造した棒の一部より直径 10 mm、長さ 6 mm の円柱を切り出し、溶体化処理温度決定用試験片とした。これらの

Table 1 Chemical composition (mass%) of TMS-173 (Ru & Ir) alloys.

Alloys	Co	Cr	Mo	W	Al	Ta	Hf	Re	Ru	Ir	Ni
TMS-173 (Ru)	6.0	3.0	3.0	6.0	6.0	6.0	0.1	7.0	5.0 (3.2 at%)	0	Bal.
TMS-173 (Ir)	6.0	3.0	3.0	6.0	6.0	6.0	0.1	7.0	0	9.1 (3.2 at%)	Bal.

Fig. 1. Microstructures of the tested samples, TMS-173(Ru) and TMS-173(Ir), before creep tests.

試験片をそれぞれ、1280℃ から 1360℃ まで 20℃ 刻みの各温度で 2 時間大気中で加熱後空冷し、走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察を行うことで、溶体化温度を決定した。決定した条件で溶体化後、2 段階の時効熱処理を施した。熱処理材より平行部径 4 mm、標点間距離 22 mm の JIS Z2271 規格のつば付クリープ試験片を作製した。クリープ試験条件は 800℃/735 MPa, 900℃/392 MPa, 1000℃/245 MPa および 1100℃/137 MPa の 4 条件である。クリープ破断材については SEM による組織観察を行った。なお、高温側の試験条件、1000℃/245 MPa と 1100℃/137 MPa でのクリープ試験においては、画像処理手法を用いた非接触の伸び測定装置を用いて、クリープ伸びを精度良く求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 熱処理後の組織観察

前項の実験方法により決定した溶体化熱処理条件は、TMS-173 (Ru) については 1330℃ で 5 h 加熱後空冷であり、一方、TMS-173 (Ir) については 1340℃ で 5 h 加熱後空冷であった。溶体化熱処理後行った、2 段階の時効条件は 1100℃ で 4 h 加熱後空冷後、870℃ で 20 h 加熱後空冷とい

うものである。また、溶体化処理の際、溶体化温度より約 30℃ 低い温度で 1 h の予備加熱を行っている。その目的は γ/γ' 2 相共存状態であらかじめ铸造ひずみを緩和することにより γ 相単相域での再結晶を抑制することにある。

このような熱処理を施した TMS-173 (Ru) および TMS-173 (Ir) の組織を Fig. 1 に示す。いずれの合金においても Cuboidal γ' 相が整然と配列した組織を示した。いずれの合金においても γ' Cuboid の一辺の長さは約 0.25 μm であった。この値は以前研究対象とした同様な組成の合金系で Re を 5 mass% 含有する合金での γ' Cuboid 一辺の長さ約 0.4 μm に比べ小さい。また今回の供試材のクリープ試験前の組織観察からは、TCP 相 (Topologically Close-Packed Phase)⁷⁾ および熔融組織は観察されなかった。

3.2 Ir 添加合金のクリープ強度を Ru 添加合金のものと比較

Fig. 2 に比較的低温・高応力条件である 900℃/392 MPa での 2 合金のクリープ曲線を示す。TMS-173 (Ir) では、TMS-173 (Ru) に比べ、クリープ破断時間は 170% 増加している。800℃/735 MPa でのクリープ試験においても、TMS-173 (Ir) のクリープ破断時間は TMS-173 (Ru) より

180%延長していた。2 合金の 900°C/392 MPa クリープ破断後の組織を Fig. 3 に示す。ラフト組織の形成は Ir を含む合金のもの比べ Ru を含む合金でより進行していた。

ラフト組織の形成は、900°C/392 MPa のような中低温・高応力条件下でクリープ強度を低下させ、1100°C/137 MPa のような高温・低応力条件下でクリープ強度を向上させる傾向があることが知られている^{8,9)}。このことから、TMS-173 (Ru) は、ラフト組織が早期に形成されるために 900°C/392 MPa におけるクリープ強度が TMS-173 (Ir) よりも低下したものと推察される。

Fig. 4 に比較的高温・低応力条件である 1100°C/137 MPa

で試験を行った 2 合金のクリープ曲線を示す。この条件では、Ir を添加した合金のクリープ破断時間は同量の Ru を添加した合金の約半分であった。Fig. 5 に 1100°C/137 MPa で行ったクリープ破断試験後の組織を示す。破断時間の差はあるが、この条件では破断時にはいずれの合金でもラフト組織を形成していたが、Ir を添加したもので γ' 相間隔はやや大きく、ラフトの方向性もやや乱れているのが観察された。破断時間のちがいの原因を調べるため、Fig. 4 の試験時間 30 h までの TMS-173 (Ru) と TMS-173 (Ir) のひずみ-時間曲線を Fig. 6 に示す。TMS-173 (Ru) の曲線は、TMS-173 (Ir) のものに比べクリープ初期に大きなひずみ量を示した後、短時間でひずみ量は小さくなっている。このことから

Fig. 2. Creep curves of TMS-173(Ru) and TMS-173(Ir) tested at 900°C/392 MPa.

Fig. 4. Creep curves of TMS-173(Ru) and TMS-173(Ir) tested at 1100°C/137 MPa.

Fig. 3. Microstructures of the tested samples after 900°C/392 MPa creep tests. The Ru contained alloy shows rafted structure.

Fig. 5. Microstructures of the tested samples after 1100°C/137 MPa creep tests.

Fig. 6. Primary creep curves of TMS-173(Ru) and TMS-173(Ir) tested at 1100°C/137 MPa. The Ru contained alloy rafted faster.

Fig. 7. Larson-Millar plot of TMS-173(Ru) and TMS-173(Ir). In lower stress region, Ru is more effective for strengthening. In higher stress region, Ir is more effective for strengthening.

TMS-173(Ru)はTMS-173(Ir)に比べラフト組織を早期に形成したと考えられる⁹⁾. TMS-173(Ru)合金がTMS-173(Ir)に比べラフト組織を早期に形成したことは、Ruを添加した合金がIrを添加した合金に比べより負に大きな格子ミスマットを有していることを示唆している. その場合TMS-173(Ru)合金の方がより緻密な γ/γ' 界面転位網が形成され、クリープ寿命が延長されたと考えられる¹⁰⁾. 破断時間の長いTMS-173(Ru)には、TCP相の量がごく少量観察された. 破断時間の短いTMS-173(Ir)にはTCP相は観察されなかった. このことから、ごく少量のTCP相の析出がクリープ破断時間へ与える影響は軽微であると考えられる.

Fig. 7は、TMS-173(Ru)とTMS-173(Ir)のクリープ破断強度をラーソンミラー・パラメーターで整理したものである. 比較的低温・高応力条件ではIrを添加した合金の方がクリープ破断寿命が長く、反対に比較的高温・低応力条件ではRuを添加した合金の方がクリープ破断寿命が長くなっていることがわかる.

4. 結 言

NIMSが過去に開発した第5世代Ni基SC超合金のRu

を同量(at%)の Ir で置換した合金を作製し、従来の Ru のものとクリープ強度の比較を行った結果、以下のことが明らかになった。

(1) Ir を添加した合金では比較的低温・高応力条件でのクリープ破断寿命が Ru 添加した合金に比べ延長した。ところが比較的高温・低応力条件では逆に Ir を添加した合金のクリープ破断寿命が低下した。

(2) 900°C/392 MPa クリープ試験条件では、Ru 添加合金と比較してラフト組織の形成が遅かった。

以上より使用温度・応力によっては、Ir を添加した方が Ru を添加するより効果的であることが明らかとなった。

本論文作成にあたり、実験協力および助言をいただいた NIMS 超耐熱材料グループの小泉 裕氏、横川忠晴氏、中沢静夫氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) H. Harada and T. Yokokawa: Journal of the Turbine Society of Japan **31**(2003) 53–60.
- 2) T. Fujimura: Journal of Gas Turbine Society of Japan **32**(2004) 174–177.
- 3) Y. Koizumi, J. X. Zhang, T. Kobayashi, H. Harada, Y. Aoki and M. Arai: J. Japan Inst. Metals **67**(2003) 468–471.
- 4) Y. Koizumi, H. Koguchi, T. Yokokawa, T. Kobayashi, M. Osawa, T. Kimura and H. Harada: J. Japan Inst. Metals **68**(2004) 94–97.
- 5) Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa, Z. Jianxin, M. Osawa, H. Harada, Y. Aoki and M. Arai: Superalloys 2004 (Warrendale, PA, USA, Minerals, Metals and Materials Soc.) pp. 35–43.
- 6) T. Kobayashi, Y. Koizumi, S. Nakazawa, Y. Yamagata and H. Harada: *Proceedings of the 4th International Charles Parsons Turbine Conference* (1997) pp. 766–773.
- 7) G. L. Erickson: *Superalloys 1996* (Warrendale, PA, USA, Minerals, Metals and Materials Soc.) (1996) pp. 35–44.
- 8) H. Harada and H. Murakami: Springer Series in Materials Science **34**(1999) 39–70.
- 9) J. X. Zhang, T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi, H. Harada and S. Masaki Jr: Metall. Mater. Trans. **A 33A**(2002) 3741–3746.
- 10) J. X. Zhang, T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi and H. Harada: Acta Materialia **51**(2003) 5073–5081.