第 6 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-238 の組織安定性に及ぼす Ir の効果

竹部雄貴^{1,2,*} 横川忠晴¹ 小林敏治¹
川岸京子¹ 原田広史^{1,2} 増田千利^{1,2}

¹独立行政法人物質・材料研究機構

²早稲田大学大学院基幹理工学研究科機械科学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 4 (2015), pp. 227–231
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Ir on the Microstructural Stability of the 6th Generation Ni-Base Single Crystal Superalloy, TMS-238

Yuki Takebe^{1,2,*}, Tadaharu Yokokawa¹, Toshiharu Kobayashi¹,
Kyoko Kawagishi¹, Hiroshi Harada^{1,2} and Chitoshi Masuda^{1,2}

¹National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

²Department of Applied Mechanics, Graduate School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University, Tokyo 169-8555

Alloy development for turbine blade materials with higher temperature capabilities is crucial in order to improve the thermal efficiency in jet engines and gas turbine systems. The 6th generation Ni-base single crystal (SC) superalloy, TMS-238, developed by NIMS has a good microstructure stability and 1120°C temperature capability (1000 hours creep rupture life under stress of 137 MPa). In the previous studies, we investigated the influence of alloying elements on microstructure and creep strength of TMS-238 to improve the temperature capability of this alloy. The rupture life of TMS-238 + ReRu alloy which had increased Re and Ru concentrations based on TMS-238 was three times longer than TMS-238 under the condition of 1150°C–137 MPa. In the case of 1000°C and 900°C and at higher stresses conditions, however, rupture lives of TMS-238 + ReRu alloy were shorter than TMS-238 due to fine TCP phase precipitation during creep test. In this study, we examined effect of substituting Ru with Ir in TMS-238 + ReRu to improve the stability of γ - γ' two-phases microstructure and the creep strengths. As a result, the rupture life of TMS-238 + ReIr was longer than TMS-238 + ReRu under the condition of 900°C–392 MPa. This is due to suppression of fine TCP phase precipitation and the solution strengthening of Ir. In the case of 1150°C–137 MPa, the rupture life of TMS-238 + ReIr was shorter than TMS-238 + ReRu but longer than TMS-238. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201402]

(Received October 21, 2014; Accepted February 10, 2015; Published April 1, 2015)

Keywords: nickel-base superalloy, the 6th generation single crystal, creep rupture life, phase stability, iridium

1. はじめに

近年、環境負荷の低減および限りある資源の有効活用のため、航空機用ジェットエンジンや発電用ガスタービンの高効率化が求められている¹⁾。これらの熱効率の改善において、ブレイトンサイクルの最高温度に位置するタービン入口温度の向上が効果的であり、これを実現するため材料のさらなる高温強度向上が必要とされている。

物質・材料研究機構により開発された第 6 世代 Ni 基単結晶超合金(以後、Ni 基 SC 超合金)TMS-238 は、耐用温度が 1120°C 級(負荷応力 137 MPa, クリープ破断寿命 1000 h)であり、世界で最も優れた高温特性を有する²⁾。また、過去の研究において、さらなる高温強度の向上を実現するため、TMS-238 をベースに固溶強化元素である Re を 1 mass%増

加し、組織安定化元素である Ru を 2 mass%増加した TMS-238 + ReRu が開発された。この合金は 1150°C–137 MPa のクリープ試験条件において TMS-238 の約 3 倍の寿命となった。しかし、900°C–392 MPa のような低温–高応力側では全面にわたって微細な Topologically Closed Pack (TCP)相が析出し、クリープ寿命は TMS-238 の 2 割程度となった。TCP 相はすべり面である{111}面に析出し、クリープ変形転位のバイパスとなるため強度低下の原因となる³⁾。TMS-238 + ReRu の組織安定性を高め、低温–高応力側で微細な TCP 相の析出を抑制すれば、全温度域において TMS-238 のクリープ寿命を超える高強度の Ni 基 SC 超合金を実現できると考えられる。

そこで、本研究では Ni 基 SC 超合金のさらなる高温強度向上のため、TMS-238 + ReRu の Ru を Ir にて完全置換し、組織安定性およびクリープ強度に及ぼす効果を調べることとした。

* 早稲田大学大学院生 (Graduate Student, Waseda University)

2. 供試材および実験方法

供試材として、TMS-238 をベースに Re を 1 mass%，Ru を 2 mass% 増加させた TMS-238 + ReRu，この合金の Ru を原子% で Ir に完全置換した合金を設計し、直径 10 mm，長さ 130 mm の単結晶丸棒を一方向凝固炉により鋳造した．各合金の化学組成は Table 1 のとおりである．熱処理は TMS-238 および TMS-238 + ReRu と同様の条件下で行った．すなわち、1345℃/20 h で溶体化処理を施し、その後 1150℃/2 h，AC，870℃/20 h，AC の 2 段階時効を施した．

次に、単結晶丸棒の結晶成長方位を X 線背面ラウエ法により測定し、〈001〉結晶成長方位から 4° 以内の単結晶丸棒を直径 4 mm，標点間距離 22 mm のクリープ試験片に加工した．クリープ試験は、900℃-392 MPa，1150℃-137 MPa の条件下で行った．熱処理後の組織およびクリープ破断後の組織は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した．組織観察用試料は、切り出し面を {100} とした．また、各合金の組織安定性を評価するため、 γ' エンビロップを含めた TCP 相の析出率を画像処理により測定した．ただし、偏析によりデンドライト・コアとインター・デンドライトでは TCP 相の析出率が異なるため、デンドライト・コア間において等間隔に倍率 10000 倍 (13 $\mu\text{m} \times 8.6 \mu\text{m}$) で 4 点を観察して析出率を求めた．さらに、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて界面転位網の観察を行った．試料はクリープ試験後の試験片から 300 μm 厚に切り出し、80 μm まで機械研磨して Twin Jet 法による電解研磨にて作製した．電解液は HClO_4 (50 mL) + CH_3COOH (500 mL) を使用し、11℃，35 V の条件下で電解研磨した．

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に熱処理後の各合金のミクロ組織を示す．いずれの合金も TCP 相が析出しておらず、0.3 μm 程の微細な γ' 組織が整合析出している．TMS-238 + ReIr の γ' 相は TMS-

238 + ReRu よりもやや丸みを帯びおり、Ir 置換によって格子定数ミスフィット値 ($s = (a_{\gamma'} - a_{\gamma}) / a_{\gamma}$) が負の小さいものになったと考えられる⁴⁾．ここで、 a_{γ} および $a_{\gamma'}$ はそれぞれ γ 相、 γ' 相の格子定数である．

900℃-392 MPa の条件でクリープ試験した結果を Fig. 2 に示す．TMS-238 + ReIr のクリープ寿命は TMS-238 + ReRu の 13 倍、さらに TMS-238 の 2.4 倍となっている．TMS-238 + ReRu および TMS-238 + ReIr のクリープ破断後 (900℃-392 MPa) のミクロ組織をそれぞれ Fig. 3 に示す．TMS-238 + ReIr における TCP 相の析出が TMS-238 + ReRu よりも抑制されているのが分かる．また、TMS-238 + ReIr および TMS-238 + ReRu の γ' 相形状を比較すると、TMS-238 + ReIr の方が破断寿命が 13 倍と長いため γ' 相の粗大化が進んでいる．なお、ここで析出した TCP 相は、Table 2 に示す熱力学計算 (Thermo-calc) の結果から P 相もしくは σ 相と予測されるが、TCP 相の同定は本稿の目的でないためこれ以上の言及はしない．

ここで、従来問題であった 900℃-392 MPa における TCP 相の全面にわたる析出に対する Ru-Ir 置換の組織安定化効果を調べるため、複数の SEM 像から算出した γ' エンビロップを含めた TCP 相の平均析出率とクリープ破断寿命との関係を求めた．Fig. 4(a) に 900℃-392 MPa の条件でクリープ破断した試料のインター・デンドライトにおける TCP 相の析出率を、Fig. 4(b) にデンドライト・コアにおける TCP 相の析出率をそれぞれ示す．デンドライト・コアにおける TCP 相の析出率はほぼ同等であるが、インター・デンドラ

Time (h)	TMS-238 Strain (%)	TMS-238+ReRu Strain (%)	TMS-238+ReIr Strain (%)
0	0	0	0
500	~10	~1	~0.5
1000	~25	~2	~1
1500	Failure	~5	~1.5
2000	-	~10	~2
2500	-	Failure	~3
3000	-	-	~10
3200	-	-	Failure

Fig. 2 Creep curves of TMS-238, TMS-238 + ReRu and TMS-238 + ReIr tested under the 900℃-392 MPa condition.

Table 1 Nominal compositions of alloys investigated in this study. (mass%, Ni bal.)

Alloy	Co	Cr	Mo	W	Al	Ta	Hf	Re	Ru	Ir
TMS-238	6.5	4.6	1.1	4.0	5.9	7.6	0.1	6.4	5.0	—
TMS-238 + ReRu	6.5	4.6	1.1	4.0	5.9	7.6	0.1	7.4	7.0	—
TMS-238 + ReIr	6.1	4.3	1.1	3.8	5.5	7.2	0.1	7.0	—	12.5

Fig. 1 SEM micrographs of TMS-238, TMS-238 + ReRu and TMS-238 + ReIr before creep tests.

Fig. 3 SEM micrographs of TMS-238 + ReRu and TMS-238 + ReIr tested under the 900°C-392 MPa condition.

Table 2 The phase volume fractions of TMS-238 + ReRu under the 900°C condition calculated by Thermo-calc. (vol%)

γ' phase	γ phase	P phase	σ phase
66.685	27.736	3.5638	2.015

Fig. 4 Relationship between area fraction of TCP precipitates and creep rupture life for TMS-238 + ReRu and TMS-238 + ReIr in (a) inter-dendrite and (b) dendrite areas, tested under the 900°C-392 MPa condition.

イトでは TMS-238 + ReIr の TCP 相析出率が TMS-238 + ReRu よりも低減しており, Ir による組織安定化効果が働いたためクリープ寿命が改善されたと考えられる. なお, この TCP 相析出率はクリープ試験後組織から導出したもので,

Fig. 5 Creep curves of TMS-238, TMS-238 + ReRu and TMS-238 + ReIr tested under the 1150°C-137 MPa condition.

クリープ試験中の γ' エンビロップ成長を考慮すれば, その差はより大きいと考える. また, TMS-238 + ReIr のクリープ寿命の飛躍的改善については, TCP 相の析出抑制以外に Ir (0.135 nm) の原子半径が Ru (0.133 nm)⁵⁾ のそれよりも大きいことによる固溶強化も要因の 1 つと考えられる.

Ru-Ir 置換により 900°C-392 MPa でのクリープ寿命の改善が実現したが, 1150°C-137 MPa のクリープ寿命は低下した. 試験結果を Fig. 5 に示す. TMS-238 + ReIr のクリープ寿命を TMS-238 + ReRu と比較すると, 5 割程度に低下したが, 依然, TMS-238 の 1.4 倍程度に延長した. TMS-238 + ReIr のクリープ寿命が TMS-238 + ReRu よりも低下した原因を調べるため, TMS-238 + ReRu および TMS-238 + ReIr のミクロ組織を観察した. 観察結果を Fig. 6 に示す. いずれの合金も TCP 相が少量析出しており, その量は同程度であった. すなわち, TMS-238 + ReIr のクリープ寿命が TMS-238 + ReRu よりも低下したのは TCP 相析出以外の要因によると考えられる. まず, Ru-Ir 置換による格子定数ミスフィット値の緩和が考えられる. Zhang らの研究によると, 格子定数ミスフィット値が負でその絶対値が大きい合金は高温-低応力の条件で早期にラフト組織を形成し, それと同時に密な界面転位を形成する. 一方, 格子定数ミスフィット値が負であってもその絶対値が小さい合金はラフト

Fig. 6 SEM micrographs of TMS-238+ReRu and TMS-238+ReIr tested under the 1150°C–137 MPa condition.

Fig. 7 Interfacial dislocation networks after creep rupture under the 1150°C–137 MPa condition, beam // [001].

組織の形成が遅く、その界面転位網は粗い⁶⁾。格子定数ミスマッチ値が負に小さい合金は、界面転位網が粗いため転位の移動が比較的容易になり、その結果強度が低下してしまうことが明らかになっている。

ここで、Fig. 7 に TMS-238+ReRu および TMS-238+ReIr の γ/γ' 界面転位網を示す。それぞれの界面転位網を比較すると、TMS-238+ReRu は TMS-238+ReIr よりも細かい界面転位網を形成しているのが分かる。すなわち、Ru-Ir 置換により TMS-238+ReIr のミスマッチの絶対値が小さくなったと考えられる。Ru-Ir 置換によりミスマッチの絶対値が低減したのは、Ru と Ir の γ - γ' 相分配傾向の違いによるものと考えられる。Ru はほぼ γ' 相に 1、 γ 相に 2 の割合で分配し、一方、Ir はほぼ γ' 相に 1、 γ 相に 1 の割合で分配する⁷⁾。すなわち、Ru を Ir に置換することで γ 相の格子定数が小さくなり、それぞれの相の格子定数が近づくため、ミスマッチの絶対値が小さくなると考えられる。以上より、TMS-238+ReIr は TMS-238+ReRu に比べミスマッチの絶対値が小さく、このため高温-低応力側のクリープ強度向上に有効なラフト組織の形成が遅れるとともに、密な界面転位網を形成できなかったため強度が低下したと考えられる。

4. 結 言

世界最高のクリープ耐用温度を有する第 6 世代 Ni 基単結

晶超合金 TMS-238 をベースに、固溶強化元素である Re、組織安定化に効果のある Ru をさらに増加した合金 TMS-238+ReRu の 900°C–392 MPa での組織安定性を高めるため、Ru を Ir に完全置換した合金 TMS-238+ReIr を検討した。TMS-238+ReIr の組織安定性およびクリープ強度を調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) Ru を Ir に完全置換することで従来問題であった 900°C–392 MPa での TCP 相の析出を抑制可能である。
- (2) 900°C–392 MPa の試験条件で TMS-238+ReIr は、TMS-238 と比較し 2.4 倍、TMS-238+ReRu と比較し 13 倍のクリープ寿命を示した。これは、TCP 相の析出抑制に加え、Ir 置換による固溶強化等のためと考えられる。
- (3) 1150°C–137 MPa の試験条件において、TMS-238+ReIr は TMS-238+ReRu よりクリープ寿命が低下した。これは、Ir 置換により格子定数ミスマッチの絶対値が小さくなり、密な γ/γ' 界面転位網を形成できなかったためと考えられる。

以上、過去の研究において TMS-238+ReRu は 1150°C–137 MPa で優れた特性を示し、一方 900°C–392 MPa では特性が劣ってしまったが、TMS-238+ReRu の Ru を Ir に置換した合金 TMS-238+ReIr は、900°C–392 MPa と 1150°C–137 MPa の両方で TMS-238 を上回るクリープ破断寿命を達成した。今後、Ru に代えて Ir を組織安定化元素として用いた Ni 基 SC 超合金について、合金設計プログラム

を用いてミスフィット値の調整等を行うことで全温度域で大幅にクリープ強度を向上させた次世代合金を実現できると考えられる。

文 献

- 1) A. Sato, H. Harada, A. C. Yeh, K. Kawagishi, T. Kobayashi, Y. Koizumi, T. Yokokawa and J. X. Zhang: *Superalloys 2008*, (Minerals, Metals and Materials Soc. (TMS), 2008) pp. 131–138.
- 2) K. Kawagishi, A. C. Yeh, T. Yokokawa, T. Kobayashi, Y. Koizumi and H. Harada: *Superalloys 2012*, (Minerals, Metals and Materials Soc. (TMS), 2012) pp. 189–195.
- 3) T. Yokokawa, Y. Koizumi, T. Kobayashi and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals* **70** (2006) 670–673.
- 4) T. Yokokawa, H. Harada and K. Ohno: *Journal of JWS* **67** (1998) 140–143.
- 5) *Kinzoku data book*, ed. by Japan Inst. Metals, (Maruzen, 1974) p. 8.
- 6) J. X. Zhang, J. C. Wang, H. Harada and Y. Koizumi: *Acta Mater.* **53** (2005) 4623–4633.
- 7) T. Yokokawa, M. Osawa, K. Nishida, Y. Koizumi, T. Kobayashi and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals* **66** (2002) 873–876.