寄 書

Ni 基超合金におけるデンドライト
2 次アーム間隔の冷却速度依存性間 宮 崇 幸^{*†} 小笠原義仁^{**} 佐 東 信 司^{*††} 鈴木 俊 夫^{*} 吉 成 明^{***}^{*}東京大学大学院工学系研究科 ^{**}東京大学生産技術研究所 ^{***}株式会社日立製作所日立研究所Cooling Rate Dependence of Secondary Dendrite Arm Spacing
in Nickel-Based Super AlloysTakayuki Mamiya^{*†}, Yoshihito Ogasawara^{**}, Shinji Sato^{*††}, Toshio Suzuki^{*} and Akira Yoshinari^{***}^{*}School of Engineering, the University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113^{**}Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, Minato-ku, Tokyo 106^{***}Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi 319-12**Keywords:** nickel-based super alloy, secondary dendrite arm spacing, cooling rate

I. 緒 言

近年、発電用や航空機用ガスタービンの大型化が進んでいる。これらタービンの動翼では、先端部の磨耗、前縁の衝撃打痕などの損傷を生じ、局部的な補修が必要となる。しかし、動翼に用いられる Ni 基超合金は補修部・熱影響部の割れや等軸晶を生じ易く、その補修は必ずしも普及していないのが現状である。しかし、今後は発電用ガスタービン翼のますますの大型化が予想されることから、経済的にもその補修技術の確立が強く求められている。

補修時の割れや等軸晶の発生は局所的な凝固条件や冷却条件に依存し、その詳細を把握するには様々な実験と解析が必要である。このため、まず凝固条件と欠陥発生との関係の概略を把握し、その後に詳細な検討に進むことが現実的である。ミクロ組織観察はこのような目的に適しており、2 次デンドライトアーム間隔の測定がしばしば行われている。これは、合金のデンドライト 2 次アーム間隔は冷却速度の $-1/3$ 乗に比例し、この関係を利用して試料の局所的な凝固条件変化が評価できるためである。同様の手法は Ni 基超合金タービン翼の補修を検討する場合にも有効である。そこで、このような補修条件範囲に近い冷却速度域において Ni 基超合金の 2 次デンドライトアーム間隔と冷却速度の関係を求め、その結果を粗大化理論による予測値と比較検討した結果を報告する。

II. 実 験 方 法

供試材は一方向凝固タービン翼用 Ni 基超合金 GTD-111, 単結晶タービン翼用 Ni 基超合金 CMSX-2, CMSX-4 であり、各合金の成分を Table 1 に示す。母合金より切り出した約 0.3 g の試料をアルミナるつぼ(外径 5 mm, 内径

3.9 mm, 高さ 4.5 mm) 中で溶解し、過熱度 100 K で約 3 min 間保持の後に所定の条件で冷却、凝固させた。実験には赤外線イメージ炉を用い、温度制御用熱電対を支柱とする白金製ホルダー中に入るつぼを設置した。この熱電対出力を記録するとともに、試料表面を炉上部の観察窓より観察し、その温度を単色型放射温度計で測定した。これら実験装置の模式図を Fig. 1 に示す。

なお、イメージ炉の加熱ランプ発光波長域は放射温度計の測定波長と重なり、ランプ点灯中には放射温度計の出力が増加する。これを次の方法によって補正した。冷却速度が小さい場合にはランプはほぼ一定出力で常時点灯されているため、放射温度計出力は常に真の値より大きい。そこで、冷却開始直後の放射温度計出力を保持温度、また、冷却曲線の明らかな停留部あるいは過冷復熱時の停留部の出力を液相線温度として温度を補正した。冷却速度が大きい場合には、ランプの点灯出力を急激に減少させるため、放射温度計の出力はステップ状に降下し、試料の温度低下につれ出力は急減する。このステップ状に降下した時点での出力を保持温度、上記と同様にして求めた停留部の出力を液相線温度として温度

Table 1 Chemical compositions of alloys. (mass%)

Alloying element	GTD-111	CMSX-2	CMSX-4
Cr	14.0	8.0	6.5
Co	9.5	5.0	9.6
Mo	1.5	0.6	0.6
W	3.8	8.0	6.0
Ta	2.8	6.0	6.5
Al	3.0	5.6	5.6
Ti	4.9	1.0	1.0
Re	—	—	3.0
C	0.1	—	—
Zr	0.01	—	—
B	0.01	—	—
Hf	—	—	0.1
Ni	Bal.	Bal.	Bal.

Table 2 Liquidus slope and equilibrium distribution coefficient of each alloying element.

Alloying element	Slope of liquidus m_i K/mass%	Equilibrium distribution coefficient k_i
Cr	-3	0.92
Co	0.7	1.09
Mo	-4.8	0.78
W	0.8	1.38
Ta	-5	0.76
Al	-14	0.91
Ti	-16	0.58
Re	0.8	1.38

[†] 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)^{††} 現在：国立福島工業高等専門学校 (Present address: Fukushima National College of Technology, Iwaki, Fukushima)

を補正した。

求めた冷却曲線から試料の平均冷却速度を、凝固温度範囲を部分凝固時間で除した値として算出した。なお、液相線温度および固相線温度は次式より求めた⁽¹⁾。

$$T_L = T_M + \bar{m} \cdot \bar{C}_0 \quad (1) \quad T_S = T_M + \bar{m} \cdot \bar{C}_0 / \bar{k} \quad (2)$$

ここで、 T_M はNiの融点であり、 $\bar{C}_0$, $\bar{m}$, $\bar{k}$ はそれぞれ合金元素濃度による重み平均として次式により求めた平均の合金濃度、液相線温度勾配、平衡分配係数である。

$$\bar{C}_0 = \sum_i C_i, \quad \bar{m} = \sum_i \frac{m_i C_i}{C_0}, \quad \bar{k} = \sum_i \frac{m_i k_i C_i}{m C_0} \quad (3)$$

ここで、 C_i , m_i , k_i は各合金元素に対する濃度、液相線温度勾配、平衡分配係数であり、 m_i , k_i の値をTable 2に示す。なお、C, Zr, B, Hfの各元素については、添加量が少ないこと、また、 m_i , k_i の報告値がないことから、式(3)の計算には考慮していない。これらの元素のうちB, Zrは固相線温度や共晶温度を低下させる効果が大きいとされる。しかし、固相線温度付近での冷却速度はほぼ一定となることから、冷却速度の評価に対するこれら元素の影響は少ない。

凝固後の試料を研磨および王水による腐食の後に顕微鏡観察した。各試料の表面近傍の約20個所で5枝以上の2次デンドライトアーム間隔を測定、その平均値を試料の2次アーム間隔とした。

なお、上記の実験では冷却速度が増加すると試料に過冷が生じた。そこで、鋳型からの成長が支配的で核生成時の過冷が少なく、冷却速度も大きいと期待されるコールドクルーシブルによる実験をCMSX-2合金およびCMSX-4合金について行った。

III. 実験結果

得られた各合金のデンドライト2次アーム間隔と平均冷却速度の関係をFig. 2に示す。CMSX-2合金およびCMSX-4合金の図中の■印はコールドクルーシブルによる実験結果を示している。得られた最大の冷却速度はGTD-111合金の場合が一番大きく約7.5 K·s⁻¹、CMSX-2合金、CMSX-4合金では5 K·s⁻¹弱であった。このような冷却速度の差は、各試料合金で見られた過冷度の大きさの順位とはほぼ対応しており、試料とるつぼの濡れ性、その結果としてのるつぼへの抜熱量の差を反映していると考えられる。CMSX-2合金およびCMSX-4合金のコールドクルーシブル

による実験結果で得られた冷却速度は、イメージ炉を用いた場合と同程度であった。これは試料の重量が10数g、その厚みが1 cm弱であったため、下部の水冷鋳型からの冷却効果が小さく、表面近傍の冷却速度が上がらなかったことによる。これらの結果より各合金について求めたデンドライト2次アーム間隔 λ_2 と冷却速度 $\dot{T}$ の関係は次式となる。

$$\text{GTD-111 合金: } \lambda_2 = 30.0 \dot{T}^{-0.380}$$

$$\text{CMSX-2 合金: } \lambda_2 = 27.6 \dot{T}^{-0.366}$$

$$\text{CMSX-4 合金: } \lambda_2 = 24.7 \dot{T}^{-0.377}$$

いずれの合金についても冷却速度の依存性指数は理論の予測する-1/3にほぼ等しい。粗大化の理論によれば、2元系合金のデンドライト2次アーム間隔と部分凝固時間 t_f の関係は次式で与えられる⁽²⁾。

$$\lambda_2 = 5.5 (M t_f)^{1/3} \quad (4a) \quad M \cong \frac{-2\Gamma D \ln(k)}{\Delta T_0 (1-k)} \quad (4b)$$

ここで、 k は平衡分配係数、 Γ はGibbs-Thompson係数、 D は拡散係数、 ΔT_0 は凝固温度範囲である。前述のように各合金を2元系合金と見なした場合の k と ΔT_0 の値を用いれば、式(4)から2次アーム間隔を算出し、実験値と比較できる。そこで、まず測定した2次アーム間隔が部分凝固時間の1/3乗に比例するとしてデータを再整理してその比例係数を求め、これを理論値と比較した。

GTD-111合金、CMSX-2合金、CMSX-4合金について求めた比例係数の値はそれぞれ、7.25, 9.53, 7.44 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/3}$ である。これに対し、式(3)による各合金の平均濃度、平均液相線温度勾配、平均分配係数と、 $\Gamma = 2 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{K}$, $D = 3.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の値⁽¹⁾を用いて求めた理論値 $5.5 M^{1/3}$ の値はGTD-111合金、CMSX-2合金、CMSX-4合金でそれぞれ、16.3, 22.2, 19.8 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1/3}$ であった。実験値は求めた理論値の約0.4倍であるが、このような差異は、5.5という数値が粗大化モデルの単純化に依存していることに加え、粗大化の終了温度を固相線温度と近似していること、各合金を2元系合金と見なしていることも一因であろう。しかしながら、粗大化理論によるデンドライト2次アーム間隔の予測は実験値とはほぼ対応しており、0.4の係数を掛けることにより他のNi基超合金についてもデンドライト2次アーム間隔と冷却速度の関係を推定できると考えられる。

IV. 結 言

タービン翼補修時の局所的な凝固条件を把握することを目的として、Ni基超合金GTD-111, CMSX-2, CMSX-4のデンドライト2次アーム間隔と冷却速度の関係を求めた。また、その実験結果を各合金を2元系合金と見なして求めた理論値と比較した。その結果、実験値は理論予測値の約0.4倍となり、この関係を用いれば、他のNi基超合金についてもデンドライト2次アーム間隔と冷却速度の関係を推定できる。

文 献

- (1) S. L. Cockcroft, M. Rappaz, A. Mitchell, J. Fernihough and A. J. Schmalz: *Materials for Advanced Power Engineering 1994*, by D. Coutouradis ed., Kluwer Academic Publishers, (1994), p. 1154.
- (2) W. Kurz and D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, 3rd. Ed., Trans Tech Publications, (1989), p. 128.

(1997年3月4日受付)

Fig. 1 Schematic drawing of experimental set-up.

Fig. 2 Secondary dendrite arm spacing vs. cooling rate.