第 4 世代 Ni 基一方向凝固超合金の設計*

小林 敏 治 小 泉 裕 横 川 忠 晴 原 田 広 史

物質・材料研究機構 材料研究所超耐熱材料グループ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 9 (2002), pp. 897-900
© 2002 The Japan Institute of Metals

Development of a 4th Generation DS Superalloy

Toshiharu Kobayashi, Yutaka Koizumi, Tadaharu Yokokawa and Hiroshi Harada

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

Ni-base directionally solidified (DS) superalloys have the advantage of production costs over the single crystal (SC) superalloys because of better yield rate of casting and a simpler heat treatment compared with SC superalloys. In our previous work, we developed a third generation DS superalloy TMD-103 which exhibits good creep strength, equivalent with second generation SC superalloys. In this study, we attempt to develop a fourth generation DS superalloy that have better creep strength than TMD-103. To strengthen the grain boundaries of the new DS alloys, C and B were added to the fourth generation SC superalloy, TMS-138, that has good phase stability and a long creep life by Ru and Mo addition. Creep behavior of the as-cast and heat-treated new DS alloy is investigated. As a result of creep tests at 1100 degrees centigrade under a load of 137 MPa, the creep time at 1% strain in the heat-treated alloy is twice as long as that of TMD-103.

(Received May 1, 2002; Accepted June 26, 2002)

Keywords: nickel-base superalloy, 3rd generation DS superalloy, 4th generation DS superalloy, Platinum group metal, creep

1. 緒 言

Ni 基一方向凝固 (DS) 合金は Ni 基単結晶 (SC) 合金に比べて強度の点ではやや劣るが、鋳造の歩留まりが良く、また、複雑な熱処理工程を必要としないため、タービン翼製造コストの点ではメリットが大きい。近年 CO₂ 削減のため、より大型で高効率のガスタービン発電が注目されている。その動翼の大きさは第 1 段動翼でも全長 300 mm 以上にもなり、上記コストパフォーマンスの視点から DS 合金の使用がさらに進むものと考えられる。

我々は、第 2 世代 SC 合金と同等の強度を有する第 3 世代 DS 合金 TMD-103 を開発し報告した¹⁾。今回は、現在報告されている超合金中最強のクリープ強度を有する開発第 4 世代 SC 合金 TMS-138²⁾ をベースに、TMD-103 合金よりさらに高強度でより組織安定性に優れた第 4 世代 DS 合金の開発を試みた。

2. 実 験 方 法

高強度で特に組織安定性に優れた開発第 4 世代単結晶合金 TMS-138 に粒界強化元素として C と B を添加し、一方向凝固により TMD-107 を溶製した。その組成を比較材 TMD-103 と合わせて Table 1 に示す。TMD-107 の母合金である TMS-138 は第 3 世代 SC 合金 TMS-75 の固溶強化

元素の Mo を増すことでクリープ強度を向上させ、同時に Ru を添加することで TCP 相析出を抑制することで高温のクリープ強度を大幅に増大させた合金である²⁾。

一方向凝固試験片の作成にあたって、まず直径 12 mm、長さ 130 mm の丸棒を 200 mm/h の凝固速度で製造した。溶体化温度を決定するため 1260°C から 1340°C まで 20°C 刻みで 2 時間加熱後空冷し、組織観察した。このような予備熱処理実験で決定した溶体化熱処理を TMD-107 に施した後、1100°C-4 時間、空冷、870°C-20 時間、空冷の 2 段階効処理を施したものと、As cast 材について、平行部径 4 mm、標点間距離 22 mm のつば付クリープ試験片を機械加工により作成し、900°C-392 MPa と 1100°C-137 MPa の条件でクリープ試験を行った。試験前後の組織を SEM 観察し、一部の試料については EPMA で各相の定性および定量分析も行った。また組織安定性の確認のため 1100°C-1000 時間の時効処理を行い、途中 100 時間、500 時間で中断し組織観察も行った。

3. 実験結果と考察

3.1 溶体化熱処理温度の検討

Fig. 1 は TMD-107 を各温度で 2 時間加熱後空冷したものを SEM 観察した結果である。加熱温度 1280°C 以下では、一方向凝固およびその後の冷却時に析出した γ' 相が未固溶のまま存在しているが、1300°C 以上では全ての γ' 相が完全に固溶し微細に再析出している。1340°C では部分溶融の痕跡が観察された。この予備熱処理実験の結果から、

* 2002 年 3 月 30 日日本金属学会春期大会において発表

Table 1 Chemical composition (wt%) of TMD-107 and the base alloy TMS-138, with that of a third generation TMD-103 alloy.

	Co	Cr	Mo	W	Al	Ta	Hf	Re	C	B	Ru	Ni
TMS-138 (4 th SC)	6.0	3.0	3.0	6.0	6.0	6.0	0.1	5.0	—	—	2.0	Bal.
TMD-107 (4 th DS)	6.0	3.0	3.0	6.0	6.0	6.0	0.1	5.0	0.07	0.015	2.0	Bal.
TMD-103 (3 rd DS)	12.0	3.0	2.0	6.0	6.0	6.0	0.1	5.0	0.07	0.015	—	Bal.

Fig. 1 The result of single step solution treatment trials at different temperatures for 2 h, with TMD-107.

TMD-107 の最適溶体化熱処理温度を 1320°C と決定した。

クリープ試験用の一方向凝固棒は、1300°C で 1 時間加熱後、そのまま 1320°C に昇温して 5 時間加熱後空冷の溶体化処理ののち、1100°C にて 4 時間加熱空冷、870°C にて 20 時間加熱空冷の 2 段階時効処理を施した。溶体化処理の際の 1300°C-1 時間の加熱の目的は γ 単相域に入る前に铸造ひずみを緩和し、単相域での再結晶を抑制するためである。一般に、DS 合金の完全溶体化は部分溶解が原因で困難なことから、部分溶体化の状態で使用されることが多い。しかし、TMD-107 では、難しいとされている完全溶体化が容易であった。この要因として Ru 添加による母相の融点上昇と、後述するが、铸造過程で生成する Ta リッチな MC 炭化物が、比較的高融点であることによる部分溶解温度の上昇が考えられる。

3.2 クリープ強度

TMD-107 材のクリープ試験結果を比較材 TMD-103 のそれと合わせて Table 2 に示す。As cast 材のクリープ寿命は、900°C-392 MPa では両者とも同等であるが、1100°C-137 MPa では TMD-107 が TMD-103 の約 1.7 倍程度のクリー

Table 2 Creep rupture time and ductility of TMD-107 as cast and heat-treated samples with that of TMD-103.

	Temperature (°C)	Stress (MPa)	Rupture time (h)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
TMD-107	900	392	310.6	13.4	14.3
As cast	1100	137	85.3	16.7	37.9
TMD-103	900	392	300.1	13.3	13.7
As cast	1100	137	50.7	15.3	40.8
TMD-107	900	392	402.2	10.1	15.9
H.T	1100	137	126.3	14.9	26.3
TMD-103	900	392	518.9	10.8	17.9
H.T	1100	137	93.7	11.4	18.4

Fig. 2 Creep curves of heat-treated TMD-103 and TMD-107 alloys.

プ破断寿命を示した。熱処理材では、900°C-392 MPa では TMD-107 の方がやや劣るが、1100°C-137 MPa では 1.3 倍程度のクリープ破断寿命を示した。また、Fig. 2 のクリープ歪曲線に示すように、ガスタービン動翼の設計上重要な 1% クリープ時間では、開発した TMD-107 は TMD-103 の約 2 倍に向上している。

Fig. 3 に TMD-107 の熱処理材のクリープ強度を代表的な DS 合金と併せて示す。第 1 世代 DS 合金 IN792DS に比べ、第 3 世代 DS 合金 TMD-103 は高応力側で 75°C、低応力側で 81°C も耐用温度が優れている。TMD-107 は TMD-103 に比べ、低温高応力側ではやや劣るが中・高温低応力側でやや優れている傾向にある。高温側のクリープ強度に影響

Fig. 3 Comparison of creep rupture strengths among first, second, third and fourth generation DS superalloys, showing a superior strength of TMD-107.

Fig. 5 Distribution of alloying elements on heat treatment TMD-107 alloy.

Fig. 4 Microstructures in creep-ruptured samples with rupture times.

する因子として、格子定数ミスフィットが重要である^{3,4)}。開発合金は 1000°C 付近で TMD-103 より負に大きいミスフィットを有するように設計されている⁵⁻⁷⁾。このような負のミスフィットは高温・低応力側で γ' 相の異方的粗大化(ラフト化)を促進させ、また界面転位の間隔を狭くしてクリープ強度を向上させる。一方、低温高応力側でのラフト化は逆にクリープ強度を低下させる⁸⁾。TMD-107 の 900°C-392 MPa でのクリープ強度が低下したのはこれが原因と考えられる。破断伸びおよび破断絞りも TMD-107 と TMD-103 で Table 2 に示すようにほぼ同等である。

3.3 クリープ破断後の組織観察

As cast 材と熱処理材のクリープ試験前後の組織を Fig. 4 に示す。破断後の組織は、破断部より 5~6 mm 離れたネッ

キングの影響の少ない部分から採取された。図中に破断時間を合わせて示すが、TMD-107 のクリープ寿命はいずれの条件下でも熱処理を施した方が長い結果となった。As cast 材の試験前の組織においては粗大な炭化物が見られ、900°C の試験後では多数のボイドが観察された。また 1100°C の試験では γ' 相のラフト化が観察されたが、形状が粗大で連続性の悪い領域が見られた。一方、熱処理材では 900°C の試験後に完成度の高いラフト組織が観察された。1100°C の試験では緻密なラフト組織が形成されたのちに粗大化し破断に至っていることが推察され、この条件下での強化メカニズムが十分働いたと思われる。しかし炭化物とその近傍に針状の TCP 相と思われる析出物が生じたためにクリープ強度がやや低下したことも考えられる。組織の安定化によりさらにクリープ強度が向上する可能性がある。

熱処理を施し、1100°C-137 MPa でクリープ試験を行った破断材について EPMA による元素分布マッピングを行った結果を、Fig. 5 に示す 1100°C での試験後の炭化物(b)は W と Mo のリッチな M_6C 型炭化物と見られる⁹⁾。針状析出物(c)には Re と W が濃縮されていることとその形状から TCP 相であると考えられた。また(b)の微細な炭化物はクリープ試験前の組織では観察されないことから、試験中に 2 次析出したものである。なお Fig. 4 中のクリープ開始前に観察された炭化物(a)は、同様の EPMA 分析の結果、凝固時に生成したと思われる Ta リッチな MC 型炭化物と考えられた。

3.4 時効による組織安定性検証

As cast 材のクリープ破断後組織においては、いずれの条件下でも 2 次析出した炭化物や TCP 相は観察されなかった。しかし、熱処理材においては、1100°C-137 MPa でのクリープ破断後だけでなく、1100°C で 100 時間単純時効した場合にも両相が観察された。このことは熱処理によって組織安定性がむしろ低下していることを示唆している。これについては、今回の溶体化処理温度が高すぎたことで、再固溶した一

部の炭化物が 1100°C のクリープあるいは時効中に再析出し、それを核に TCP 相が析出したと考えられるが、詳細については今後の検討が必要である。溶体化温度を 1260°C および 1280°C と低めに設定した試料について 1100°C で 100 時間時効した組織では、いずれも TCP 相は観察されていない。

近年、単結晶合金についても、プロセス中あるいは使用中の再結晶を想定し、その場合の粒界破断を遅らせるための粒界強化を目的として少量の C を添加する傾向が見られる。その際、完全溶体化を理想とする単結晶合金の溶体化温度が高いことを考えれば、固溶した炭化物が使用中に再析出し、TCP 相などの生成原因となる可能性は大きいと思われ、C 添加量や熱処理温度等に注意を払う必要がある。

4 結 言

第 4 世代単結晶超合金 TMS-138 を母合金として強度と組織安定性に優れた DS 合金の開発を試みた。その結果、第 3 世代の DS 合金 TMD-103 に比べ高温・低応力側でのクリープ強度の優れた第 4 世代 DS 合金 TMD-107 の開発に成功した。しかし同時に、TCP 相の析出を防ぐために C 添加量と熱処理条件の最適化が必要であることがわかった。

鋳型作製にあたってご協力いただいた、川崎重工業株式会

社の田村 朗氏、佐藤昌宏氏、新田誠也氏に感謝いたします。また、本稿作成に協力いただいた NIMS の村雲岳郎氏、大沢真人氏、中沢静夫氏に感謝いたします。

文 献

- 1) T. Kobayashi, M. Sato, Y. Koizumi, H. Harada, T. Yamagata, A. Tamura and J. Fujioka: Proceedings of "Superalloys 2000", the 9th International Symposium on Superalloys, September 17-21 2000, Seven Springs, Pennsylvania, USA pp. 323-328.
- 2) Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa and H. Harada: Presented Symposium on High Temperature Material, (Submitted to Mat. Sci. Eng A.).
- 3) H. Harada, T. Yamagata, S. Nakazawa, K. Ohno and M. Yamazaki: Proceedings of International Conference on "High Temperature Materials for Power Engineering 1990" (1990) pp. 1319-1328.
- 4) T. Yokokawa, K. Ohno, H. Harada, S. Nakazawa, T. Yamagata and M. Yamazaki: Proceedings of the 5th International Conference on "Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure" (1993) pp. 245-254.
- 5) H. Harada, K. Ohno, T. Yamagata, T. Yokokawa and M. Yamazaki: Superalloys 1988 TMS AIME, pp. 733-742.
- 6) H. Harada, T. Yamagata, T. Yokokawa, K. Ohno and M. Yamazaki: Proc. of Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure, held in Swansea, U.K., 28 March-2 April 1991, pp. 255-264.
- 7) T. Yokokawa, M. Osawa, T. Kobayashi, Y. Koizumi and H. Harada: unpublished work.
- 8) T. Murakumo, T. Kobayashi, S. Nakazawa, Y. Koizumi and H. Harada: Presented Symposium on High Temperature Material, (Submitted to Mat. Sci. Eng A.).
- 9) H. E. Collins: Trans. ASM **62**(1969) 82-104.