白金族元素ルテニウムを含む次世代 Ni 基単結晶超合金の開発*

小泉 裕¹ 張 建新¹ 小林敏治¹ 横川忠晴¹
原田広史¹ 青木祥宏² 荒井幹也²

¹物質・材料研究機構材料研究所超耐熱材料グループ

²IHI 航空宇宙事業本部技術開発センター材料研究部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 9 (2003), pp. 468–471

© 2003 The Japan Institute of Metals

Development of Next Generation Ni-base Single Crystal Superalloys Containing Ruthenium

Yutaka Koizumi¹, Zhang Jianxin¹, Toshiharu Kobayashi¹, Tadaharu Yokokawa¹,
Hiroshi Harada¹, Yasuhiro Aoki² and Mikiya Arai²

¹High Temperature Materials Group, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047

²Materials Technology Department, Aero-engine & Space Operations, Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI),
Nishitokyo 188-8555

A single crystal superalloy with a superiority in creep strength to the fourth generation single crystal (SC) superalloys has been developed. Following the guideline given by our alloy design program, Mo was added to one of our fourth generation SC superalloy, TMS-138, to change its lattice misfit toward larger negative ($a_\gamma > a_{\gamma'}$). In a superalloy with larger negative lattice misfit, enhancement of rafting and formation of finer dislocation network at the γ/γ' interface is expected. Ru was also added to suppress the formation of TCP phases which is expected with the Mo addition. The designed superalloy, TMS-162, was cast to SC bars, solution and aging heat-treated, and tested in terms of creep at 137 MPa and at 1100°C.

The temperature capability of the creep rupture strength in the TMS-162 was found to be about 20°C higher than that of our fourth generation SC alloy, TMS-138. It was confirmed by transmission electron microscope observation that the misfit dislocation network generated on the γ/γ' interface in the rafted structure was finer in the new generation SC alloy, TMS-162, than in the fourth generation SC alloy, TMS-138, as designed. We concluded that the finer dislocation network increases the stress required to for dislocations to cut into γ' phases and makes the creep strength higher.

(Received April 24, 2003; Accepted August 12, 2003)

Keywords: nickel-base superalloys, single crystal, fifth generation, creep, TMS-162

1. 緒 言

ジェットエンジンやガスタービンの出力や効率を向上させる最も有効な方法は、燃焼ガス温度を上昇させることである。その実現のため、耐用温度のより高い Ni 基超合金が求められている¹⁾。

現在、最新の大型ジェットエンジンには、第 3 世代 Ni 基単結晶超合金(例えば CMSX-10(RR3000))、およびその改良合金 CMSX-10+ (RR3010)等が使用されはじめている²⁾。これらは Re を 6 mass% まで添加することでクリープ強度を高めた合金で、実用合金としては最も高い耐用温度を有する。しかし、 γ 母相強化元素である Re をはじめとする各種強化元素の添加量が固溶限を超えているため、高温で長時間使用すると Re を多く含む TCP (Topologically Close Packed) 相が析出する。TCP 相の析出はクリープ強度を低下させ

るという問題点を生じさせる。

著者らは、「新世紀耐熱材料プロジェクト」³⁾において、組織が安定で耐用温度が 1100°C (137 MPa, 1000 h クリープ寿命)に達する Ni 基単結晶超合金の開発を行ってきた。これまでに耐用温度 1083°C の第 4 世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-138⁴⁻⁶⁾などを開発したが、目標値である 1100°C を達成するには至っていない。

そこで本研究では、第 4 世代単結晶 Ni 基超合金 TMS-138 をベース合金として、 γ/γ' 格子定数ミスフィットを調整して γ/γ' 界面の転位組織を制御するとともに、Ru の組織安定化効果⁷⁾を併用することにより、耐用温度 1100°C の新合金の設計開発を試みた。

2. 合 金 設 計

Ru を 2 mass% 添加した第 4 世代合金 TMS-138 を開発のベース合金として用いた。 γ/γ' 格子ミスフィットを変化させるため Mo を増量した。Mo は γ' 相よりも γ 相により多く分

* 2003 年 3 月 28 日日本金属学会春期大会において発表

Table 1 Chemical compositions (mass% Ni-bal.) of three alloys prepared for this study.

	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	Re	Ru
CMSX-10	3.3	2.4	0.42	5.3	5.7	0.21	0.08	8.2	0.03	6.3	—
TMS-138	5.9	2.8	2.9	6.1	5.8	—	—	5.6	0.05	5.1	1.9
TMS-162	5.8	2.9	3.9	5.8	5.8	—	—	5.6	0.09	4.9	6.0

配され⁸⁾, γ 相の格子定数をより大きくする. したがって, γ/γ' 格子ミスフィットを負($a_{\gamma'} < a_{\gamma}$)に大きくする. そのことが γ/γ' 界面転位網を緻密化する効果がある⁶⁾. しかし Mo の増量は組織安定性の低下, すなわち, TCP 相の析出を促すことも知られている. そこで, TCP 相の生成を防ぐ元素として効果のある Ru⁷⁾ も増量することとした. Ru 増量によっても格子定数ミスフィットは多少変化すると考えられるが, Ru は γ 相と γ' 相へ同程度分配される⁸⁾ので, 本研究で用いた合金では, 格子定数ミスフィットの変化には Mo が支配的な役割を果たすと考えられる. このように設計した TMS-162 の組成を TMS-138, および比較材として用いた CMSX-10 の組成と併せて Table 1 に示す.

3. 実験方法

ベース合金である TMS-138, および新たに設計した TMS-162 合金の単結晶を一方向凝固法により作成した. すなわち, 1550°C に加熱した単結晶セクター付 8 本採り鋳型を水冷銅板上にセットし, 約 2 kg の溶湯を鋳込んだ後, 200 mm/h の速度で鋳型を加熱炉下方に降下させ, 直径 10 mm, 長さ 130 mm の単結晶棒 8 本を同時に作成した.

つぎに TMS-162 合金の溶体化可能温度範囲を調べた. 単結晶棒からスライスした 5 mm 厚の円筒状試験片を, 1280°C, 1300°C, 1320°C, 1340°C および 1360°C の各温度にてそれぞれ 2 h 加熱した後空冷し, それぞれについて組織観察を行うことで完全溶体化温度範囲を調べた. その結果, 溶体化の温度範囲は 1310°C~1350°C の約 40°C と判断された. この結果から TMS-162 の最適溶体化温度として温度幅の中間値 1330°C を選んだ.

試験片の溶体化処理は, 供試材をアルゴンガスで置換した石英管に封じ込んで行った. 1300°C で 1 h 加熱した後 1330°C に昇温して, 5 h 加熱保持した後, 空冷した. その後 2 段階の時効熱処理を施した. 第 1 段階は 1000°C にて 4 h, 第 2 段階は 870°C にて 20 h である. これらの熱処理材から, 平行部直径 4 mm, 同長さ 20 mm, ねじ部を含む全長 60 mm のクリープ試験片を作製した. なお, 試験片の引張り軸は $\langle 001 \rangle$ 方位から 10° 以内である.

CMSX-10 および TMS-138 はそれぞれ所定の完全溶体化処理, および時効処理^{2,4)}を施したものを使用した.

TMS-138, TMS-162, および CMSX-10 について, 1100°C/137 MPa でクリープ試験を行った. TMS-138 および TMS-162 の 2 合金については, 800°C/735 MPa でもクリープ試験を行った. 1100°C/137 MPa での破断材については透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて γ/γ' 界面転位網を観察した.

4. 結果と考察

4.1 クリープ試験結果

1100°C/137 MPa での 3 合金のクリープひずみ-時間曲線を Fig. 1 に, クリープ速度-時間曲線を Fig. 2 に示す. これらの図より, CMSX-10 では, 試験開始直後にわずかなクリープ速度の低下を示し最小クリープ速度となるが, 15 h を越えると次第に加速して破断に至る. これに対して TMS-138 および TMS-162 は, クリープ開始直後は CMSX-10 に比べてクリープ速度が大きい, 試験開始後 5~10 h でクリープ速度が低下しはじめ, 20 h 以降は CMSX-10 のク

Fig. 1 Creep strain-testing time curves at 1100°C/137 MPa of three alloys, CMSX-10, TMS-138 and TMS-162.

Fig. 2 Creep rate-time curves of three alloys of CMSX-10, TMS-138 and TMS-162, at 1100°C/137 MPa.

リープ速度に比べ小さな値を示すようになる．最小クリープ速度(図中▼印)で比較すると，CMSX-10 の値に比べ TMS-138 は約 1/4，TMS-162 は 1/10 の小さな値を示す．また最小クリープ速度に到達するまでの時間は，CMSX-10 では寿命の約 3%，TMS-138 では約 12%，TMS-162 では約 40%と，強度が上がるとともに相対的により長時間側へ移動していることがわかる．

TMS-138 および TMS-162 では，負荷直後のクリープ速度が CMSX-10 のものに比べ大きく，ある時間を経てクリープ速度の減少が進行し，CMSX-10 に比べ小さなクリープ速度を示すようになる．このような傾向は，第 2 世代合金の TMS-82+ や第 3 世代合金の TMS-75 でも確認されており⁹⁾，この特徴的なクリープ速度の低下はラフト組織が形成されることによって生じることが明らかになっている¹⁰⁾．TMS-162 でも，この段階でラフト組織が形成されたことによりクリープ速度が低下したものと考えられる．

すでに述べたように TMS-162 の最小クリープ速度は小さく，また小さなクリープ速度が長時間持続する．その結果

1%のクリープひずみに到達する時間を比較すると TMS-162 の値は TMS-138 の値の約 2.5 倍，CMSX-10 の値の約 5 倍にも達する．このような優れたクリープ特性を示す TMS-162 は，新世紀耐熱材料プロジェクトの目標である「応力 137 MPa, 1000 h クリープ寿命で耐用温度 1100°C」を達成した．これは公表されたものとして世界最高の値である．

つぎに，高応力・比較的低温の条件である 800°C/735 MPa で TMS-162 および TMS-138 のクリープ試験結果について述べる．クリープひずみ-時間曲線を Fig. 3 に，また，クリープ速度-時間曲線を Fig. 4 に示す．これらの図より TMS-162 のクリープ速度はクリープ初期から破断に至るまで TMS-138 の値に比べ小さく，より長い破断時間を示したことがわかる．TMS-138 は負荷直後から大きなクリープ速度を示し，短時間の内に 10% 近いクリープひずみを生じることが，TMS-162 ではこのような現象は見られなかった．

4.2 クリープ破断材の TEM 組織観察

Fig. 5 に 1100°C/137 MPa でクリープ破断した 3 合金単結晶の TEM 観察組織を示す．なお，観察面は破面から約 6

Fig. 3 Creep strain-testing time curves at 1100°C/735 MPa of TMS-138 and TMS-162 alloys.

Fig. 4 Creep rate-time curves of TMS-138 and TMS-162 alloys at 800°C/735 MPa.

Fig. 5 Transmission electron micrographs of the creep ruptured alloys of CMSX-10(a), TMS-138(b) and TMS-162(c) showing the difference in the interface dislocation networks among three ruptured alloys.

mm の位置とした．この位置は加速クリープによるネッキングの影響のほとんどない位置であるため，定常クリープ状態に対応するラフト化したクリープ組織をほぼ残している．

観察の結果，応力軸である〈001〉方位にほぼ垂直な γ/γ' 界面，すなわちラフト化した γ/γ' 界面に転位網が観察された．Fig. 5 に示すとおり CMSX-10 は界面転位網の転位間隔が大きく，TMS-138, TMS-162 の順に転位間隔が小さくなっていた．格子定数ミスフィットが負に大きくなると，界面ひずみを緩和するためにより緻密な界面転位網が形成されることが知られている⁶⁾．したがって，Fig. 5 の界面転位網の転位間隔の変化は，Mo 増加に伴い格子定数ミスフィットが負に大きくなっていることを示しており，我々が合金設計で意図したとおりになっていることがわかる．

Fig. 6 に Fig. 5 の組織から求めた平均転位間隔と 1100°C/137 MPa の最小クリープ速度の関係を示す．Mo 量が増加して γ/γ' 界面転位網が緻密化するほど最小クリープ速度が低下することが明らかになった．このような平均転位間隔と最小クリープ速度の関係は，他の合金系でも見いだされている⁹⁾．超合金が 1100°C/137 MPa のような高温・低応力条件でクリープ変形する場合，形成されたラフト組織がカッティングされることにより変形が進行することが広く知られている¹¹⁾． γ/γ' 界面には転位網が存在するため，カッティングが起きるためには変形転位がこの界面転位網を通り抜けなければならない．一般に，転位が運動するとき必要とされる応力 τ は，

$$\tau = \alpha G b / R \quad (1)$$

と表されることが知られている¹²⁾．ここで， α ：適当な定数， G ：剪断応力， b ：バーガース・ベクトル， R ：転位の曲率である．転位網が緻密になり，平均転位間隔が小さくなるほど γ' 相中にボウイングしようとする転位の曲率半径 R は小さくならざるをえず，より大きな剪断応力が必要となる．このことが Fig. 6 に示されるようなクリープ速度と転位間隔との関係を生じさせたと考えられる．詳細なモデルの検討は今後の課題である．より緻密な転位網を有する TMS-162 のクリープ速度が最も小さく，最も破断時間が長くなった大きな原因はこのような転位組織の違いによると考えられる．

Fig. 6 Minimum creep rates of CMSX-10, TMS-138 and TMS-162 as a function of their interfacial dislocation spacing.

5. 結 言

第 4 世代単結晶超合金 TMS-138 を基に，Mo を増量することによって格子定数ミスフィットをより負に大きくし， γ/γ' 界面転位網を緻密にするとともに，Mo を増量したことによって生じる TCP 相の析出抑制のために Ru も増量した Ni 基単結晶超合金 TMS-162 を設計開発し，クリープ強度と組織の関係を明らかにした．

(1) 開発合金 TMS-162 は，1% クリープひずみ到達時間が TMS-138 の約 2.5 倍，CMSX-10 の約 5 倍であった．

(2) TEM 組織観察の結果，界面転位網中の平均転位間隔と最小クリープ速度の対数の間には，ほぼ直線関係にあり，平均転位間隔が小さくなるほど最小クリープ速度が低下することが明らかとなった．

(3) Mo を最も多く添加することにより， γ/γ' 格子定数ミスフィットを大きく負になるように設計した TMS-162 のクリープ破断材は，試験材中最も緻密な γ/γ' 界面転位網を有しており，これがクリープ速度低下，長寿命化に繋がったと考えられる．

(4) 開発合金 TMS-162 は，「新世紀耐熱材料プロジェクト」の目標である 137 MPa で 1000 h の耐用温度 1100°C を達成した．これは公表されたものとして世界最高の値である．

本研究の遂行にあたり，石川島精密製造株式会社 正木 彰樹氏，石川島播磨重工業株式会社 細谷昌厚氏にご助言とご協力を戴きました．物質・材料研究機構研究支援部の宮代 寛氏，門井 稔氏に石英管封入でご協力をいただきました．またクリープ試験については物質・材料研究機構新世紀耐熱材料プロジェクト 中澤静夫氏のご協力をいただきました．ここに記し，深く感謝いたします．

文 献

- 1) H. Harada: Journal of the Gas Turbine Society of Japan **28** (2000) 278-284.
- 2) G. L. Erickson: *Superalloys 1996*, (TMS AIMA, 1996) pp. 35-43.
- 3) H. Harada: *Ferrum*, ISIJ, **3** (2002) pp. 9-15.
- 4) Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa, H. Harada, Y. Aoki, M. Arai, S. Masaki and K. Chikugo: *Proc. of 2nd International Symposium on High Temperature Materials 2001*, Tsukuba, Japan (2001) pp. 30-31.
- 5) Y. Koizumi, T. Kobayashi, T. Yokokawa, H. Harada, Y. Aoki, M. Arai, S. Masaki and K. Chikugo: submitted to *Mat. Sci. Eng. A*.
- 6) J. X. Zhang, T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi, H. Harada and S. Masaki Jr.: *Metall. Mater. Trans. A* **33A** (2002) 3741-3746.
- 7) K. S. O'hara, W. S. Walston, E. W. Ross and R. Darolia: *Nickel Base Superalloy and Article*, U. S. Patent 5, 482, 789A (1996).
- 8) T. Yokokawa, M. Osawa, K. Nishida, Y. Koizumi, T. Kobayashi and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals* **66** (2002) 873-876.
- 9) T. Hino, T. Kobayashi, Y. Koizumi, H. Harada and T. Yamagata: *Superalloys 2000*, (TMS AIMA, 2000) pp. 729-736.
- 10) R. A. Mackay and L. J. Ebert: *Superalloys 1984*, (TMS AIMA, 1984) pp. 135-144.
- 11) P. Caron and T. Khan: *Mater. Sci. Eng.* **61** (1983) 173-184.
- 12) F. R. N. Nabarro and H. L. de Villiers: *The Physics of Creep*, (Taylor and Francis, London, 1995) pp. 85-88.