γ および γ' 相中の合金元素分布に着目した

Ni 基超合金のクリープ損傷機構の解明

Mechanistic analysis of creep damage of Ni-base Superalloy

focused on the distribution of alloying elements at gamma and gamma-prime phases

○ 信澤 幸平 (東北大院) 正 小川 和洋 (東北大) 正 庄子 哲雄 (東北大)

Kohei NOBUSAWA, Tohoku University, Aoba01, Aramaki, Aoba-ku, Sendai

Kazuhiro OGAWA, Tohoku University

Tetsuo SHOJI, Tohoku University

Key Words : Ni-base superalloy, creep damage mechanism, rafting, stress-induced diffusion

1 緒言

ガスタービン用高温部材である動翼には、一方向凝固 Ni 基超合金等が用いられており、高温燃焼ガス条件下で長時間使用されるため経年劣化の発生が否めない。しかし、その劣化機構は、現在までに十分解明されているとは言えない。劣化機構を解明し詳細な経年劣化モデルを構築することは、高効率ガスタービンの信頼性の飛躍的な向上に貢献すると共に寿命予測の一助にもなり得る。ガスタービンの中でもタービン動翼は、高温燃焼ガス中において回転するため、クリープによる損傷が深刻な事故を引き起こす可能性がある。動翼においてはき裂の発生が材料自身の寿命となるため、き裂発生以前の材質型劣化に着目した損傷評価を行うことが肝要であり、寿命消費過程全域における損傷機構の解明および非破壊的損傷評価手法の確立が求められている。

そこで、本研究では、一方向凝固 Ni 基超合金 CM247LC を対象に寿命消費率の増加に伴うミクロ領域の硬さ評価、母相および析出強化相の固溶元素分布の評価を行い、これまで明らかになっていなかった寿命後期における損傷機構を提案する。

2 実験方法

2.1 供試材

本研究において使用した供試材は、ガスタービン動翼材である一方向凝固 Ni 基超合金 CM247LC である。その化学組成を Table 1 に示す。また、本研究において実験に使用した試料のクリープ条件を Table 2 に示す。

Table 1 Chemical composition of CM247LC

C	Cr	Co	Mo	W	Ta	Al	Ti	B	Zr	Hf	Ni
0.07	8	9	0.5	10	3.2	5.6	0.7	0.015	0.010	1.4	bal.

Table 2 Condition of creep test

ID	Temp. (°C)	Stress (MPa)	Life fraction (t/tr)	Time (h)
as-received			0	0
gauge22			0.22	478
gauge50	900	216	0.5	1107
gauge80			0.8	1775
gauge100			1	2214

2.2 ナノインデンテーション試験

新材、クリープ中断材およびクリープ破断材の各試料について電解研磨により試料表面の加工硬化層を除去した後、AFM によるナノインデンテーション試験を行った。最大押し込み荷重を $13.05 \mu\text{N}$ 、押し込み速度を 2sec./point とし、室温 (24°C) においてそれぞれの試料に対し 4~5 点測定を行った。ナノインデンテーション試験後、圧痕面積を計測し、硬さを評価した。また、 γ 相に対して押し込み試験を行う際には、 γ 相周辺の γ' 相による塑性拘束の影響を除くため、 γ 相を電気化学的に溶解させた後に測定を行

った。

2.3 γ および γ' 相の固溶元素分布評価

各試料を #1500 までのエメリー紙により湿式研磨後、 $1/4 \mu\text{m}$ までのダイヤモンドペーストによりバフ研磨を行った。その後、グリセリジ溶液 ($\text{HCl} : \text{HNO}_2 : \text{Glycerol} = 3 : 1 : 1$) により γ' 相をエッチングした後に固溶元素分析を行った。分析には走査型オージェ電子分光分析装置 (PHYSICAL ELECTRONICS 社製) を用いて行った。ビーム加速電圧を 10kV 、試料電流を 8nA とし、 γ および γ' 相を横切るように線分析を行った。このときのビーム径は約 30nm であり、 γ 相および γ' 相の分析を行うためには十分な空間分解能を有している。

3 実験結果

3.1 ナノインデンテーション試験

各試料の圧痕面積を新材の γ' 相の圧痕面積により規格化し、さらに圧痕面積が硬さに反比例するとし、硬さ評価した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より寿命消費率の増加にしたがい γ' 相は硬化、 γ 相は大幅に軟化することがわかった。また、新材時の γ 相は γ' 相に比べ約 3 割程度の硬さしかないことが明らかになった。クリープ変形を担っている γ 相の軟化は、クリープ損傷の材質型劣化の重要な因子であると考えられる。

Fig. 1 Changes in hardness of gamma and gamma-prime phases

3.2 γ および γ' 相の固溶元素分布評価

固溶元素の γ 相および γ' 相への分配挙動を評価するために、 γ' 相での信号強度を γ 相での信号強度により規格化したものを分配係数 $K_{\gamma/\gamma'}$ とし寿命消費率に対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。同図から寿命消費率の増加に伴い Al, Ni は γ' 相側に、Cr は γ 相側に富化することがわかる。また、raft (クリープに伴い応力負荷方向に垂直に γ' 相が連なる現象) 構造がほぼ完成した後、すなわち、寿命消費率 22% 以降において Ni と Cr は顕著な変化を示した。Ni と Cr の比を寿命消費率に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す。同図に示すように Ni/Cr 比は、特に寿命中

期から後期において線形的な変化を示すことが明らかになった。

Fig. 2 Changes in $K_{\gamma/\gamma'}$ as a function of life fraction

Fig. 3 Changes in Ni/Cr ratio as a function of life fraction

4 考察

4.1 γ および γ' 相の硬さ変化に関する考察

本合金に含まれる元素において、AlはMoやWに次いで大きな固溶強化効果を持つ元素である。Alが γ' 相中において富化、 γ 相中において欠乏したことにより、 γ' 相および γ 相における固溶強化程度がそれぞれ増加および減少したものと考える。その結果、 γ' 相および γ 相の硬さも同様に变化したと推測する。

4.2 クリープ損傷過程の元素移動の機構に関する考察

負の格子定数ミスマッチを有する本合金に応力負荷すると γ' 相周りの格子は、Fig. 4に示す状態になる。つまり、水平方向の γ 相においては圧縮応力、垂直方向の γ 相においては引張応力がそれぞれ作用する。水平方向の γ 相および垂直方向の γ 相における弾性ひずみエネルギーはそれぞれ減少および増加し、それに伴い自由エネルギーも同様に变化する。ここで、合金中のAlの平衡濃度を考えると、水平および垂直 γ 相の自由エネルギーの様子は、模式的にFig. 5のようになる。ここで、水平 γ/γ' 界面近傍の γ 相におけるAlの平衡濃度は $C_{\text{horizontal}}$ 、 γ' 相における平衡濃度は $C'_{\text{horizontal}}$ 、垂直 γ/γ' 界面近傍の γ 相におけるAlの平衡濃度は C_{vertical} 、 γ' 相における平衡濃度は C'_{vertical} である。これら局所的な平衡濃度の差が γ 相および γ' 相中において濃度勾配を発生させ、Al元素の移動を発生させる。それに

伴い水平方向および垂直方向 γ/γ' 界面の移動が生じ、raft化が進むと考えられる。また、raft構造形成後の試料中においても同様な現象は生じる。raft後の試料中には垂直方向の γ 相は少なく、ほとんどが水平方向の γ 相であるが、水平界面においても上述した外部応力による γ/γ' 格子定数ミスマッチに起因する弾性ひずみエネルギー変化は発生すると考えられる。

本合金に含まれる固溶元素において、NiやTaなどはAlと同様に γ' 相に主に分配される γ' -formerであるため、Alと同様な拡散挙動を示すと考えられる。また、CrやMoなどは γ 相に主に分配される γ -formerであるため、Al等とは反対方向の拡散挙動を示すと考えられる。これは、今回の実験結果と一致している。

また、界面移動に伴い γ/γ' 界面の平衡状態が崩れた状態の時に、格子定数ミスマッチの緩和を目的としたAlやCr元素の移動が同時に発生していると考えられる。負の格子定数ミスマッチ(γ 格子定数 $>$ γ' 格子定数)を緩和する方向、すなわち、 γ' 相の格子を増加または γ 相の格子を減少させる方向に元素移動は生じる。原子半径は、Al (1.432 Å) $>$ Cr (1.282 Å) であることからAlの γ' 相への移動およびCrの γ 相への移動は、格子定数ミスマッチ緩和を駆動力としたものであると考えられる。

Fig. 4 Schematic illustrations of stress field around gamma-prime phase

Fig. 5 Schematic illustration of free energy in vertical and horizontal gamma-phase and local equilibrium concentration¹⁾

5 結言

本研究では、Ni基超合金におけるクリープに伴う詳細な損傷機構として固溶元素移動による新たな損傷機構を提案した。特にこれまで未解明であったraft構造形成後の寿命中期から後期における損傷機構を明らかにし、寿命消費率の増加に伴い変化するNi/Crの比を定量的に評価することに成功した。

参考文献

- 1) T. Ohashi, K. Hidaka and S. Imano, Acta mater., 45, 5, 1997, pp.1801-1810