高効率ガスタービン用高性能 Ni 基耐熱合金 MGA1400 の開発と実用化

河合 久孝^{*1)} 岡田 郁生^{*2)} 高橋 孝二^{*3)}
佐平 健彰^{*1)} 三橋 章^{*2)}

1. 緒 言

ガスタービンの熱効率には多くの要因が関与しているが、タービン入口ガス温度(以下、TIT と称す)の影響が最も大きい。図 1 に示すとおり TIT は現在1500℃級に達しており、これに伴い熱効率も向上している。TIT の上昇はガスタービン高温部品、すなわち燃焼器、タービン動翼・静翼の冷却構造および使用される材料の改良・開発によるところが大きい。高温部品の中でタービン動翼は最も厳しい条件で使用され、高い信頼性が要求される部品であり、高温化に対処するために、材料面ではより高温強度に優れた Ni 基耐熱合

図 1 ガスタービン高性能化の推移。

金が要求されている。しかし、これまで国産合金による実用ガスタービン動翼はなかった。そこで、独自の Ni 基耐熱合金設計法を用いて、使用条件を考慮に入れ高温強度と耐食性を兼ね備えた Ni 基耐熱合金 MGA1400 (MITSUBISHI GAS TURBINE ALLOY 1400)を開発し、実用化を図った。

2. 合 金 設 計

Ni 基耐熱合金の高温強度は γ' 相 $\{Ni_3(Al, Ti, Ta)\}$ と炭化物による析出強化および固溶強化により得られ、特に γ' 相による析出強化の寄与が大きい。

一方、高温腐食に対しては、Cr の添加が非常に有効である。よって、高温強度と耐食性に優れた合金を得るためには、その組成を Al 等 γ' 相形成元素と Cr を多くすれば良いことになる。

しかし、両元素を多く添加すると、 σ 相等の脆化相が生成するため Al 等 γ' 相形成元素と Cr 添加量のバランスが重要で、これを十分念頭において合金設計を行う必要がある。

上述の考えに基づく Ni 基耐熱合金設計法は図 2 に示すとおりである。

図 2 合金設計法。

* 三菱重工業株式会社
技術本部高砂研究所：1)主査(現在：高砂製作所) 2)主任
高砂製作所：3)主任

** 三菱マテリアル株式会社
総合研究所材料技術研究所：1)室長(現在：桶川製作所)
：2)室長

Development and Application of Advanced Ni-Base Superalloy
MGA1400 for High Efficiency Gas Turbine: Hisataka Kawai*,
Ikuo Okada*, Kohji Takahashi*, Kensho Sahira**, Akira
Mitsuhashi** (*Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. **Mitsubishi
Materials Corp.)

1997年1月31日受理

(1) 開発目標と合金組成範囲の設定

最初にクリープ破断強度等合金開発目標に対して設定した範囲内の合金組成について以下の計算や材料特性の予測を電算機により行った。合金特性の目標はNi基耐熱合金IN738LCに比べ以下のとおりである。

- (a) 応力 140 MPa, 時間 50000 h でのクリープ破断耐用温度が, 25°C以上優れていること。
- (b) 耐食/耐酸化性が同等以上であること。
- (c) 鋳造性が同等以上であること。

(2) γ' 相体積率と N_v 値の計算

平衡相計算を行い γ' 相組成, γ 相組成および γ' 相体積率を算出する。この計算には γ' 相および γ 相への各合金成分分配比が不可欠であるが, 本合金設計法では, 透過型電子顕微鏡による EDS 分析 (Energy Dispersive Spectrometer) を行い γ' 相および γ 相の化学組成に関する実験データを取得し, より精度を高め相計算を行った。

また, Ni 基耐熱合金のクリープ破断性質 (980°C-150 MPa) と γ' 相体積率 (計算値) の間には図 3 に示すような関係が別途実施した試験によって明らかになったので, これを考慮して γ' 相体積率を 50 vol% 以上 60 vol% 以下となるよう設定した。

γ 相の化学組成 (計算値) を基に式 (1) により γ 相の平均電子空孔濃度を算出し, 2.42 以下となる合金組成を選定した。

$$N_v = \sum (E_i \times A_i) \quad (1)$$

ここで, E_i は i 元素の電子空孔濃度で, A_i は i 元素の原子分率である。

(3) 各種特性の予測

次に, 各合金組成を基に, クリープ破断強度 (760°C, 870°C, 980°C), 引張強度 (RT , 650°C, 870°C 等), 物性値 (比重, 熱定数等) および耐食性の予測を行った。これら特性の予測には, 既存の Ni 基耐熱合金の各種データを基に統計的手法により重回帰式を作成しこれを用いた。

以上の手順により, 電算機上で要求特性を満足する合金組成を抽出し, さらに冶金学的観点から 10 種類以下に合金組成を絞込み, これら合金を溶製の上試験片を作製し, 各種特性

の評価を行った。このルーチンを繰返し, 最終的に最もバランスが取れ優れた特性を有する合金組成を決定した。

3. 開発合金の特性

各種特性の評価・検討によりガスタービン動翼用 Ni 基耐熱合金として決定した合金の特性を述べる。

合金組成の特徴は, Cr 量を約 14% とし, また, γ' 相形成元素である Al, Ti, および Ta 量の合計を約 11% とし, かつ Al/Ti 比を 1 以上として γ' 相体積率を約 56 vol% と高めた。同時に固溶強化元素である Mo と W 量の合計を約 6% と多くした。

熱処理後のマイクロ組織は図 4 に示すとおり鋳造合金として通常のデンドライト状組織を呈しており, 大きさ約 0.7 μm のく形状の γ' 相と大きさ 0.1 μm 以下の球状の γ' 相が均一微細に析出していた。

開発合金の引張性質 (RT , 650°C) は IN738LC に比べ, 強度はやや高く, また延性は同等で伸び, 絞りともに 5% 以上を有し良好であった。800°C から 1000°C の温度範囲で実施したクリープ破断試験の結果を図 5 に示す。本開発合金は IN738LC に比べてクリープ破断強度が高く, クリープ破断耐用温度 (140 MPa-50000 h) は約 30°C 上昇しており, 開発目標を達成していた。また, 疲労特性も良好であった。

腐食性成分である S, Na および V を微量添加した燃料を用いて燃焼ガスによる腐食試験を 850°C および 1000°C で実施した。その結果, 図 6 に示すとおり開発合金はいずれの温度においても重量変化が少なく, IN738LC より優れた耐食性を示した。

(a) 光学顕微鏡組織

(b) 走査形電子顕微鏡組織

図 4 開発合金のマイクロ組織。

図 3 γ' 相体積率とクリープ破断性質の関係。

図 5 開発合金のクリープ破断強度。

図6 MGA1400合金の燃焼ガス雰囲気下での耐食性。
(S0.5%, Na0.1 ppm, V0.1 ppmを灯油に添加,
試験時間: 280 h)

図8 一方向凝固翼のマクロ組織と使用後の外観状況。

図7 普通鑄造翼の外観状況。

4. 開発合金の実用化状況

以上のとおり開発合金はガスタービン動翼材として良好な特性を有し、クリープ破断強度、疲労特性、耐食性等材料特性はIN738LCより優れていることが判明した。そこで、本開発合金を用いて普通鑄造翼を試作し特性を評価した。

試作した普通鑄造翼のうち代表例としてTIT 1250°C級MF221形ガスタービンの1段階動翼と501DAS形ガスタービンの3段階動翼の外観状況を図7に示す。試作翼に関し、浸透探傷およびX線透過試験等非破壊検査を実施した。その結果、鑄造割れ等鑄造欠陥は認められず、本合金は鑄造性に問題ないことを確認した。

試作翼より試験片を採取し、ミクロ組織、引張およびクリープ破断試験を実施した結果、先に述べた材料特性と同等であることを確認した。以上のとおり、翼材においても良好な材料特性が得られたので、501DASおよびMF221形ガスタービン動翼として実機に組み込み使用中である。そして、約2年の実機使用後に動翼の切断調査を行い、良好な特性を有していることを確認した。この結果を踏まえて、TIT 1500°C級501G形ガスタービンの後方動翼として適用した。

5. 一方向凝固合金の開発と実用化状況

上述のとおり開発した普通鑄造合金は優れた特性を有し、

実機使用においても問題ないことを確認した。

そこで、上述の合金をベースに一方向凝固合金を開発した。開発した一方向凝固合金は普通鑄造合金より図5に示すとおり約20°Cクリープ破断耐用温度が高く、また熱疲労強度は約1桁向上することを確認した。

次に、当社TIT 1250°C級MF111形およびTIT 1350°C級701F形ガスタービンの1段階動翼を試作した。試作翼のマクロ組織は図8に示すとおり良好であり、非破壊検査の結果も問題なく、また動翼から採取した試験片のミクロ組織、引張性質およびクリープ破断性質は、開発合金の一方向凝固試験片鑄造材のそれらと同等であることを確認した。

以上の結果を踏まえ、さらに実機製作工程に対する健全性も検証の上、平成6年1月よりMF111形および701F形ガスタービンの1段階動翼として使用中であり、図8に示すとおり、2年後も良好な性状を有していることを確認した。

さらにTIT 1500°C級501G形ガスタービンの1, 2段階動翼として適用した。

6. 結 言

ガスタービンの高温化に対処するため、独自のNi基耐熱合金設計法を用いて、高温強度と耐食性に優れたNi基耐熱合金MGA1400を開発した。

本開発合金を用いて普通鑄造法によりガスタービン動翼を試作・評価した結果、良好な材料特性が確認され、現在MF221形および501DAS形ガスタービンの動翼として使用中である。また、本開発合金をベースに一方向凝固合金を開発し、さらに高温強度が向上することを確認した。そしてMF111形および701F形ガスタービンの動翼として一方向凝固翼も使用中である。さらに501G形ガスタービンの高温部品にも適用した。なお、本開発合金は国内で開発され、実用化された唯一のガスタービン動翼材である。

7. 特 許

特願平3-183056, 特願平4-187530等, 国内外に7件出願済。