

1 500°C 級ガスタービン静翼用 新 Ni 基合金 (MGA 2400) の開発

Development of New Ni-base Superalloy (MGA2400)
for 1 500°C-Class Gas Turbine Vane

技術本部 岡田 郁生*¹ 鳥越 泰治*¹
蟹川 昌也*²
高砂製作所 河合 久孝*³ 高橋 孝二*⁴

1 500°C 級ガスタービンでは、静止部材であるタービン静翼材料においても高い高温強度が必要となり、従来の Co 基合金よりも高温強度に優れ、かつ、溶接可能な静翼用 Ni 基耐熱合金の開発が要求されてきた。そこで、独自の Ni 基合金設計手法を用いて、ガスタービンの運転条件を考慮に入れ、高温強度と耐食性、さらには溶接構造物である静翼に不可欠である良好な溶接性も兼ね備えた静翼用新 Ni 基耐熱合金を開発した。本合金を用いた静翼は、既に 1 500°C 級ガスタービンに実機組み込みを果し、現在も良好に運転されている。

Turbine inlet temperatures are increasing to obtain higher thermal efficiency in land-based gas turbine engines. Higher strength turbine vane material has been expected to be applied to actual gas turbines instead of conventional Co-base superalloys (ECY768). Ni-base superalloy having both high-temperature strength and good weldability had been anticipated for development for 1 500°C-class gas turbine vane. γ' phase-hardening Ni-base superalloy has higher high-temperature strength than Co-base superalloy, but γ' phase-hardening Ni-base superalloy usually has poor weldability compared with Co-base superalloy. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. started to develop a new Ni-base vane superalloy with its own design system. This newly developed Ni-base vane alloy, Mitsubishi Gas Turbine Alloy 2400 (MGA2400), has both good high-temperature strength and good weldability. Actual vanes cast using MGA2400 alloy were applied in a 1 500°C-class gas turbine.

1. 緒言

ガスタービンの静翼材料は、高い高温強度や熱疲労強度とともに、付属部品を溶接する必要があるため、優れた溶接施工性が要求される。従来より、当社ガスタービンの静翼材料には溶接施工性、熱疲労特性等の観点から Co 基合金が使用されてきたが、最近のガスタービンの高温化・大型化に伴い、高温部品の使用条件はますます過酷となり、従来の Co 基合金よりも優れた高温強度を有する静翼用 Ni 基合金の適用が望まれるようになった。しかしながら、 γ' 相による析出硬化形 Ni 基合金では、Al, Ti 等の γ' 相形成元素量が多くなるほど溶接性が低下することが知られており、要求強度と溶接性の両方を兼ね備えた Ni 基合金は、市販合金には見当たらない。そこで、これまで当社がタービン動翼用 Ni 基合金及び燃焼器用 Ni 基合金の開発に適用してきた合金設計手法に改良を加えこれを適用して、良好な高温強度と溶接性を兼ね備えた静翼用新 Ni 基合金を開発した。

2. 合金設計手法

2.1 合金開発目標

合金の開発目標は次に示すとおりである。

- (1) 現用の静翼用 Co 基合金 ECY 768 より優れた引張強度及びクリープ破断強度を有していること。特に、クリープ破断強度では、810°C×14.4 kgf/mm²のときの破断寿命が 50 000 h 以上に相当する強度を有すること。
- (2) ECY 768 より優れた熱疲労強度を有すること。
- (3) 溶接性に優れ、実翼においてインサート（付属部品）などの溶接が問題なく施工可能なこと。

- (4) ECY 768 と同等以上の耐食性を有していること。
- (5) ECY 768 と同等以上の鍛造性を有していること。

2.2 合金設計のための基本的考え方

- (1) 高温強度（クリープ破断強度）向上のための考え方

Ni 基合金の高温強度は、W や Mo 等の元素による固溶強化及び金属間化合物である Ni₃Al（以下、 γ' 相と称す）や炭化物による析出硬化により得られ、特に γ' 相による析出硬化の寄与が大きいことが知られている⁽¹⁾。そこで、クリープ破断強度に対する γ' 相体積率の影響度を把握するために、最終的な合金組成の抽出に先駆け、予備的に 10 種類の試作合金（いずれも Ni 基合金）を溶製し、更に溶体化、安定化及び時効処理を実施した。表 1 に試作合金の化学組成を示した。

図 1 は試験条件 980°C×10 kgf/mm²におけるクリープ破断寿命

表 1 予備試験材の化学組成
Chemical composition of test alloys
(単位: wt %)

合金	C	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Ti	Al	Ni
1	0.10	22.0	15.0	3.00	8.00	4.00	—	1.00	1.00	残
2	0.10	22.0	15.0	2.00	6.00	3.00	—	2.50	1.00	残
3	0.10	22.0	15.0	4.00	6.00	2.00	—	1.50	2.25	残
4	0.10	22.0	15.0	1.00	4.50	6.00	—	1.00	1.50	残
5	0.10	22.0	15.0	4.00	6.00	2.50	—	1.50	1.75	残
6	0.10	22.0	15.0	4.00	6.00	2.00	0.50	1.50	1.75	残
7	0.07	21.0	15.0	—	7.00	4.00	—	1.50	2.50	残
8	0.07	23.0	15.0	3.00	—	3.00	—	3.00	1.50	残
9	0.15	23.0	15.0	—	6.00	3.00	—	3.00	1.50	残
10	0.15	22.4	19.0	—	2.00	1.40	1.00	3.70	1.90	残

*1 高砂研究所材料・強度研究室

*3 タービン技術部主管

*2 高砂研究所製造技術開発センター主務

*4 タービン技術部ガスタービン設計課

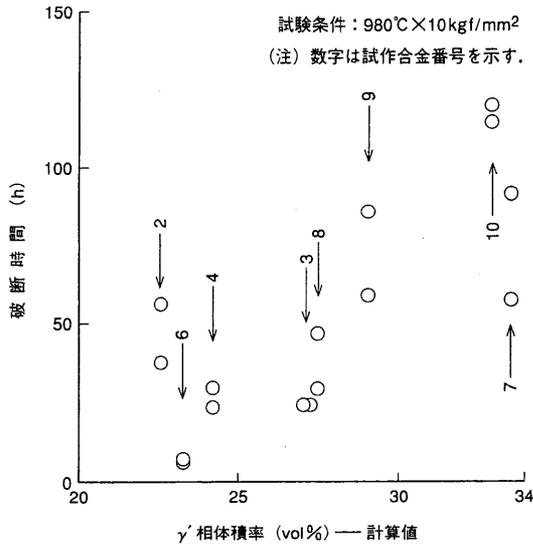


図1 クリープ破断試験結果 γ' 相の体積率とクリープ破断寿命には密接な関係がある。
Relationship between γ' phase volume fraction and creep rupture strength

命を γ' 相体積率⁽²⁾ (計算値) で整理した結果を示す。 γ' 相体積率はクリープ破断強度に強く影響し、この予備試験の範囲では、体積率を大きくすることで破断寿命が長くなる傾向が確認された。そこで、前述の合金開発目標 (クリープ破断強度) を満足するためには、基本的には γ' 相体積率を高めに設定することが重要と考えられた。

(2) 耐食性向上のための考え方

使用燃料あるいは大気から取込まれる S 等の腐食性成分が引起す高温腐食に対しては、耐食コーティングを適用し対応するが、信頼性を更に高めるためには母材にも優れた耐食性が備わっている必要がある。

一般に、耐食性の向上に Cr の添加が有効であることが知られている。よって、現用の ECY 768 と同等以上の耐食性を得るためには、開発合金においても基本的には Cr 濃度を高める必要がある。ただし、むやみに Cr 濃度を高めることは組織の不安定を招き、例えば σ 相等の脆化相の生成を招く危険をはらんでおり、その傾向は γ' 相体積率によっても影響を受けるので十分配慮が必要と考えられた。

(3) 溶接性向上のための基本的考え方

Ni 基合金の溶接性は、合金成分である Al 及び Ti 量が影響し⁽³⁾、これらを多くすると溶接割れを生じやすいことが知られている。このため、良好な溶接性を得るためには、これらの元素の添加量を低くする必要がある。これらの元素が γ' 相形成元素であることから、良好な溶接性を得るためには γ' 相体積率を低く抑える必要があると言換えることができる。ただし、先にも述べたとおり γ' 相体積率は高温強度に強く影響することから、これを低減するとクリープ破断強度の低下を招き得るので、固溶強化元素を多くし補うことが必要になる。ところで、溶接性に関しては化学組成や γ' 相体積率の影響度が明確ではなかったので、予備試験として先に述べた試作合金を溶体化熱処理ままでバレストレイン試験⁽⁴⁾に供試し、その溶接性を評価した。試験要領は図2に示すとおりで、曲げ方向をビードの長手方向とし、溶接熱影響部の液化割れに注目して評価した。図3はバレストレイン試験において、負荷ひずみ 3.4% で発生した液化割れの最大長さを各合金の γ' 相体積率 (計算値) で整理した結果であ

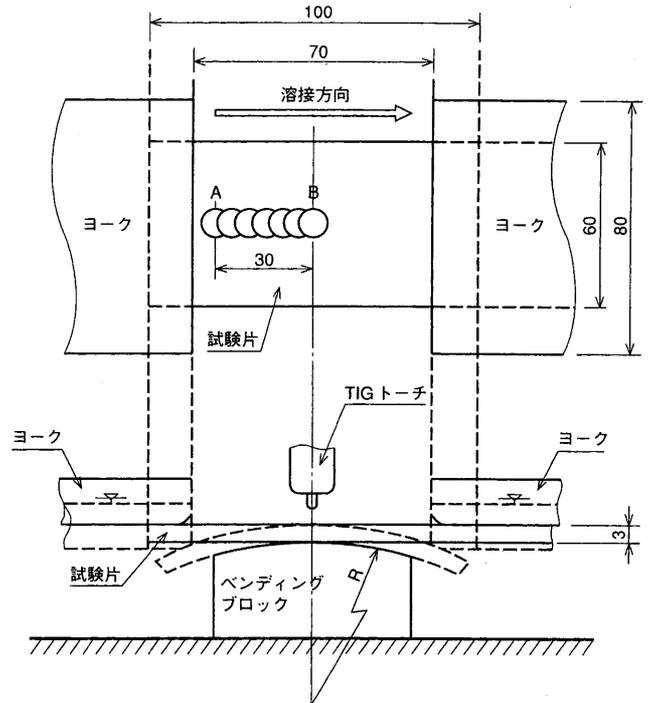


図2 バレストレイン試験要領 溶接性評価の手法としてのバレストレイン試験要領を示す。
Schematic diagram of varestreain test method

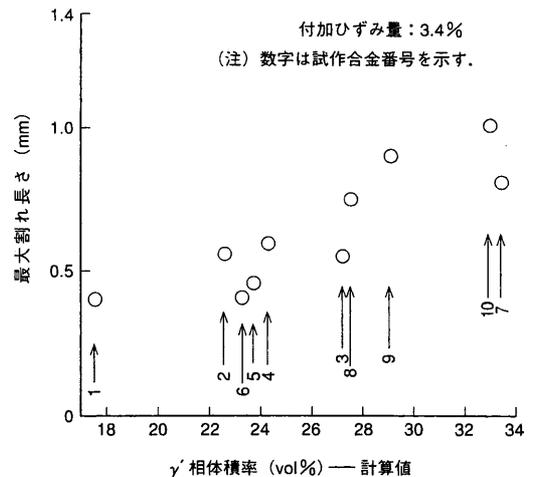


図3 バレストレイン試験結果 溶接割れ長さは、 γ' 相の体積率に密接な関係がある。
Relationship between γ' volume fraction and crack length in varestreain test

り、これから γ' 相体積率が大きくなるに従い、液化割れ長さが増大する傾向が確認された。

2.3 合金設計手順

前記の基本的な考え方と予備試験の結果を加味した上で、本合金開発に適用した Ni 基合金設計法⁽⁴⁾の手順を次に述べる。

(1) 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合金組成範囲を設定し、設定された範囲内の合金組成について、電算機により次に述べる計算及び材料特性の予測を行った。

(2) 平衡相計算

平衡相計算を行い γ' 相組成、 γ 相組成及び γ' 相体積率を算出した。なお、前述のとおりクリープ破断強度及び溶接性の観点から、 γ' 相体積率が 25% 以上、 38% 以下となる合金組成を抽出

した。

(3) N_v 値の計算

γ 相の化学組成 (計算値) を基に, γ 相の平均電子空孔濃度 (N_v 値)⁽⁶⁾ を算出した。今回の開発では, そのしきい値として Ni 基合金として実績のある値の 2.49 以下となる合金組成を抽出した。

(4) 各種特性の予測

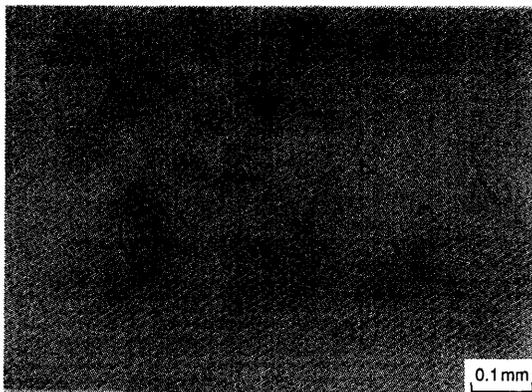
合金組成を基に, クリープ破断強度 (760°C, 980°C 等), 引張強度 (RT, 650°C 等), 物性値 (ヤング率, 比重, 熱定数等), さらに溶接性 (バレストレイン試験による液化割れ長さ) の予測を行った。これら特性の予測には, 当社がこれまで動翼用 Ni 基合金 (MGA 1400⁽⁶⁾) や 燃焼器用 Ni 基耐熱合金 (TOMILLOY⁽⁷⁾) の開発に適用してきた先進形合金設計手法⁽²⁾ を用いるとともに, 既存の Ni 基合金の ASTM データ⁽⁸⁾ や材料メーカーのカタログ類⁽⁹⁾ 及び前述の予備試験の結果についても, 新たにプログラムに反映・改良した。

また, 高温腐食に対する耐食性の予測には J.W.Schults らの式⁽¹⁰⁾ を用い, プログラムに反映した。

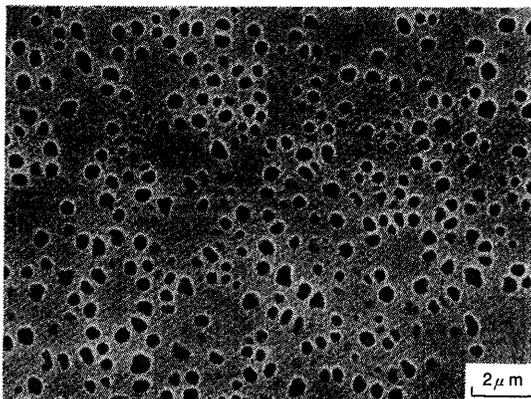
以上の手順により, 電算機上で有望な合金組成を抽出し, さらに, 従来の冶金的観点から合金組成を絞込み, これらを溶製し, その特性の評価を行って合金組成の決定を行った。

3. 合金の特性

各種特性の比較・評価によりガスタービン静翼用 Ni 基合金として開発した合金の特性を述べる。



(a) 光学顕微鏡組織



(b) 走査形電顕組織

図4 開発合金のマイクロ組織 熱処理後の断面マイクロ組織を示す。鑄造合金として通常のデンドライト状組織を呈しており, また, γ' 相が均一微細に析出していることが分かる。

Microstructure of developed alloy

(1) 断面マイクロ組織

熱処理後の断面マイクロ組織を図4に示す。光学顕微鏡組織から明らかのように, 本開発合金のマイクロ組織は鑄造合金の特徴であるデンドライト状組織を呈しており, 一部に炭化物が認められた。また, 走査形電子顕微鏡組織から, 大きさが約 0.5 μm の γ' 相と更に微細な 0.1 μm 以下の γ' 相が均一微細に析出していることを確認した。

(2) 引張及びクリープ破断性質

開発合金は, 現用の Co 基合金 ECY 768 を上回る良好な引張強さが得られ, また延性も ECY 768 と同等であり, 開発目標を満足することを確認した。図5にクリープ破断試験結果を ECY 768 及び X 45 と比較して示した。本開発合金は ECY 768 及び X 45 より高いクリープ破断強度を有しており, また, 開発目標を満足していることを確認した。

(3) 熱疲労強度

開発合金に関し, 700°C-400°C, 800°C-400°C 及び 900°C-400°C の熱疲労試験を実施した。

結果を ECY 768 と比較して図6に示す。開発合金は現用合金と比較して良好な熱疲労強度を有していることを確認した。

(4) 溶接性及び耐食性

バレストレイン試験により溶接性を評価した結果, 液化割れ

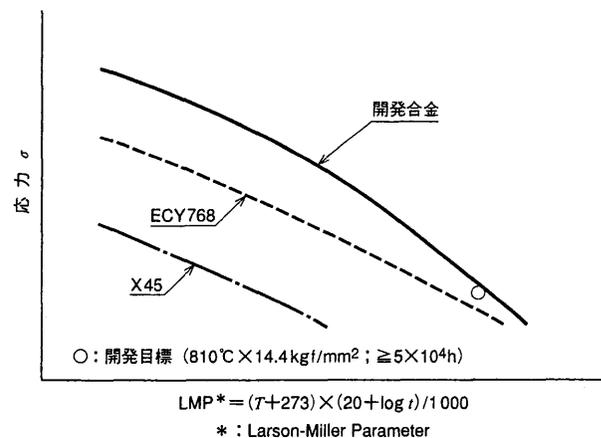


図5 開発合金のクリープ破断強度 開発合金は従来の Co 基合金に比べて優れたクリープ破断強度を有し, 開発目標を満足している。

Creep rupture strength of developed alloy

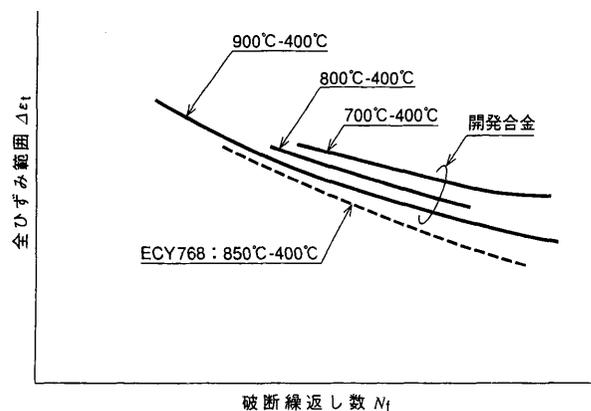


図6 開発合金の熱疲労強度 開発合金は従来の Co 基合金に比べて優れた熱疲労強度を有している。

Thermo-Mechanical Fatigue (TMF) properties of developed alloy

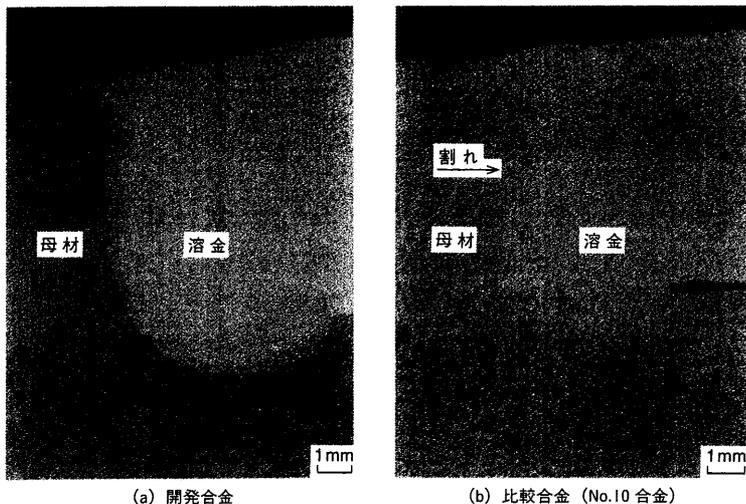


図7 試作翼溶接部の断面マイクロ組織 開発合金では溶接部に割れは見られないのに対し、比較合金では溶接熱影響部に多数の割れが発生している。
Microstructure of welded area of developed alloy

の発生状況はきわめて軽微であり、本合金は優れた高温強度と溶接性を兼備していることを確認した。また、耐食性は、学振法 [温度 850°C, 大気中にて、溶融塩 (80% Na_2SO_4 + 20% V_2O_5) を塗布] による腐食試験を実施し、ECY 768 と同等の耐食性を有していることを確認した。

4. 開発合金の実用化状況

前述のとおり開発合金は、高い高温強度を有しており、また、溶接性及び耐食性も良好であることが判明したので、普通鋳造合金翼を試作し、その鋳造性を把握した。続いて、一部試作翼に関しては実翼ベースで溶接性を確認するために、溶接試験に供試し、その他の翼では材料特性の評価を行った。

(1) 試作翼

本合金を用いて、小型静翼から大きさが1 m 近い大型の静翼まで、各種の翼型を試作した。蛍光浸透探傷試験及びX線透過試験の非破壊検査を実施した結果、鋳造割れ等の欠陥は認められず、本合金の鋳造性に問題ないことを確認した。

(2) 溶接性の評価

試作翼に溶体化処理を実施した後、実翼と同じ手順でインサート接合溶接を実施し、実翼ベースでその溶接性を評価した。図7にインサート溶接部の断面マイクロ組織観察結果を示すが、開発合金には液化割れは発生しておらず、良好な溶接性を有することを確認した。比較のため No.10 合金でも実翼を試作し、溶接試験を実施したところ、結晶粒界に沿って長さ約1 mm を超える割れが認められた。

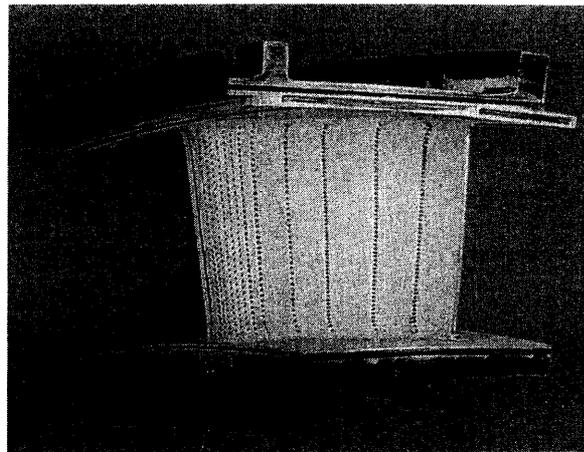


図8 M 501 G 形ガスタービン1段静翼 (完成翼) 開発合金を用いて製作した、M 501 G 形ガスタービンの1段静翼の最終加工完了後の外観を示す。
Appearance of fully machined and coated row 1 vane of M 501 G gas turbine

(3) 断面マイクロ組織

熱処理後の断面マイクロ組織は、この種の Ni 基合金として通常のものであり、先に図4で示した別鋳込み試験片のマイクロ組織と同様に γ' 相が均一微細に析出していた。

(4) 引張及びクリープ破断性質

熱処理後の実翼から試験片を採取し、引張及びクリープ破断試験を実施した結果、先に述べた別鋳込み試験片における材料特性と同等であり、良好な特性を有することを確認した。

以上のとおり、翼材としての基本的材料特性を確認するとともに、インサート等の溶接性に加え機械加工性及びコーティングの施工性も検証し、実翼製作プロセスを確立した。

なお、本開発合金のインゴットの価格は、従来の Co 基合金よりも低くなっている。

5. 結 言

ガスタービンの高温化に対応するため、独自の Ni 基合金設計手法を用いて、高温強度、耐食性及び溶接性に優れるタービン静翼用 Ni 基合金 (MGA 2400 : Mitsubishi Gas turbine Alloy 2400) を開発した。本開発合金を用いて M 501 G 形ガスタービン (1500 °C-230 MW 級) の1段から4段静翼を製作し、平成9年1月に実機組込みを果した。図8に最終加工を完了し、実機に装着する前の1段静翼の外観を示した。現在まで、これら静翼は良好に運転されている。

なお、本合金の開発は、三菱製鋼(株)との共同研究により実施した。

参 考 文 献

- (1) Donachie, M. J. et al., Superalloys, AMS (1984) p.102
- (2) 河合久孝ほか, 高性能 Ni 基合金開発のための先進合金設計法, 三菱重工技報 Vol.32 No.2 (1995)
- (3) Prager, M. et al., Weld Res. Council Bull., 28 (1968)
- (4) 岡田郁生ほか, ガスタービン静翼用 Ni 基耐熱合金の開発, 耐熱金属材料 123 委員会研究報告 Vol.38 No.2 (1997) p.93 ~103
- (5) Decker, R. F., Symposium on Steel Strengthening, Climax Molybdenum Company (1969) p.147
- (6) 河合久孝ほか, 高効率ガスタービン用高性能 Ni 基耐熱合金 MGA 1400 の開発と実用化, まてりあ 第36巻第6号 (1997) p.643~645
- (7) 辻 一郎ほか, ガスタービン燃焼器用 Ni 基耐熱合金 (TOMILLOY) の開発, 三菱重工技報 Vol.19 No.4 (1982)
- (8) Simmons, W. F., ASTM Data Series Publication, No. DS9E (1968)
- (9) High Temperature High Strength NICKEL BASE SUPERALLOY (3rd Edition), ed. by International Nickel Company, Inc. (1977)
- (10) Schltz, J. W. et al., Metal Engineer Quarterly (1976) p.15