

高性能ニッケル基合金開発のための 先進合金設計法

Alloy Design System for Ni Base Superalloy

技術本部 河合久孝*¹ 岡田郁生*²
高砂製作所 高橋孝二*³ 鳥越泰治*³

発電用ガスタービンでは、熱効率改善のためタービン入口ガス温度が上昇し高温化が進められている。これに対処するために材料面では高温特性に優れた Ni 基耐熱合金の開発が要求されてきた。そこで、独自の Ni 基耐熱合金設計手法を用いて新 Ni 基耐熱合金の開発に着手した。その結果、Ni 基耐熱合金 IN 738 LC よりもクリープ破断強度及び耐食性に優れた合金を開発できた。さらに、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した結果、良好な材料特性を確認できたので、現在、501 DAS 型ガスタービン及び MF 221 型ガスタービンの動翼材として実機に組み込み使用中である。

Because in land-base gas turbines, the turbine inlet temperature is high in order to improve the thermal efficiency of engines, it is necessary to develop a Ni base superalloy which has superior high temperature properties. In response to this demand, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. started to develop a new Ni base superalloy using its own alloy design system. And a new alloy was obtained. This alloy has better creep rupture strength and hot corrosion resistance than conventional Ni base superalloy (IN 738 LC). Model blades were cast using this new alloy and it was confirmed that its material properties were good. As a result, turbine blades made of this new alloy were installed in actual gas turbines (501 DAS G/T and MF 221 G/T) which have been put to practical operation.

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）の影響が最も大きく、TIT は年約 40℃ の割合で上昇し、現在 1350℃ まで達し、これに伴い熱効率も向上している⁽¹⁾。TIT の高温化は、ガスタービン高温部品、すなわち燃焼器、タービン動翼・静翼の冷却構造及び使用される材料の改良・開発によるところが大きく、鋭意開発が進められている。これらの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 基耐熱合金の適用が要求されている。そこで、当社独自の Ni 基耐熱合金設計法を用いて、当社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を兼ね備えた Ni 基耐熱合金を開発した。そして、本開発合金を実機ガスタービン動翼として使用中である。

2. 合金設計法

2.1 合金設計の基本的考え方

Ni 基耐熱合金の高温強度は W や Mo 等元素による固溶強化、金属間化合物である Ni₃(Al, Ti)（以後、 γ' 相と称す）、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⁽²⁾。これは、 γ' 相が温度の上昇に伴い強度が高くなる性質（強度の逆温度依存性）を有していること、 γ' 相が γ 相に対して整合析出することなどが要因と考えられている。したがって、優れた高温強度を得るためには γ' 相の析出量を多くする必要がある。Al, Ti 等の γ' 相の形成元素を多く添加すれば良いと考えられる。一方、ガスタービンに使用する燃料中の S 等腐食性成分が引き起こす高温腐食に対しては、従来から Cr の添加が非常に有効であることが知られている。これは、添加した Cr が高温で緻密な酸化スケール層 (Cr₂O₃) を

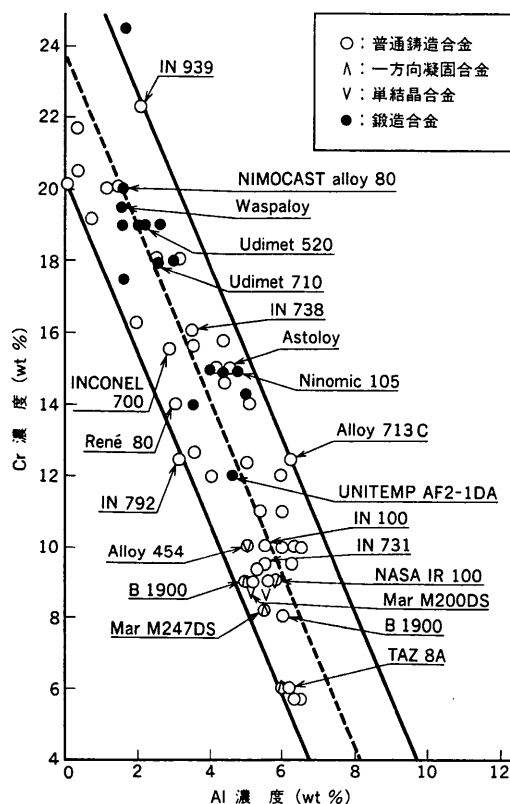


図1 Ni 基合金の Al 量と Cr 量の関係⁽³⁾ 既存の Ni 基合金の Al 量と Cr 量の間には右下がりの直線関係が存在する。
Relationship between Al and Cr content of Ni base superalloy

母材表面に形成し、母材を保護する作用を有するためである。

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。

*¹ 高砂研究所材料・強度研究室主査

*² 高砂研究所材料・強度研究室

*³ タービン技術部ガスタービン設計課

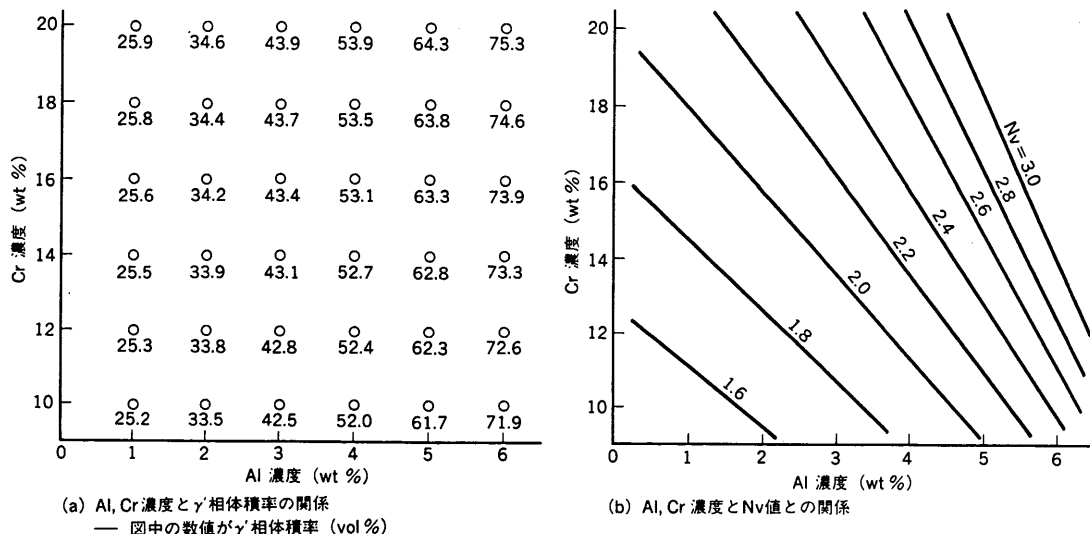


図2 Al, Cr 量と γ' 相体積率及び N_v 値の関係 γ' 相の体積率には Al 量の影響が大きく, N_v 値には両元素が影響する。
Effect of Al and Cr content on γ' phase volume and N_v value

ところが, 既存の Ni 基耐熱合金の場合は Al 量と Cr 量の間には図 1⁽³⁾に示すような右下がりの直線関係が存在し, 単純に両元素を多くできないことが分かる。

このような, Al 量と Cr 量の関係が何に依存しているかを理解するために, 両元素と γ' 相体積率及び平均電子空孔濃度 (以後, N_v 値と称す) の関係を整理した。ここで, N_v 値とは一般に Ni 基耐熱合金で, σ 相等の脆化相の生成を化学組成から予測するために用いられる指数であり, これが大きくなると σ 相が生成することが知られている⁽⁴⁾。なお, γ' 相体積率及び N_v 値の計算は広くガスタービン動翼材として用いられている Ni 基耐熱合金: IN 738 LC (Ni-16Cr-8.5Co-1.75Mo-2.6W-1.75Ta-0.9Nb-3.4Ti-3.4Al-0.12C-0.01B-0.1Zr) を基本組成とし, Al 及び Cr 量のみを変えて行った (図 2)。これから明らかなように, γ' 相体積率は Al 量に大きく依存し, Cr 量の影響は小さい。これに対して, N_v 値は Al 及び Cr 量の影響を受け, どちらの元素も高濃度になるのに従い N_v 値が大きくなり, 一定の N_v 値を結ぶ線は, Al と Cr に対し右下がりとなって, 先に述べた図 1 と同様の傾向を示す。

以上より, 既存の Ni 基耐熱合金は N_v 値を低く抑え, σ 相等脆化相が生成しない範囲で, γ' 相の体積率を担う Al 量と耐食性を担う Cr 量をコントロールした結果と考えられる。

よって, Al 等 γ' 相形成元素と Cr の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り, γ' 相の組成や体積率を精度良く求めるとともに, γ' 相の体積率を適切に設定することが必要である。

2.2 合金設計手順

上記の基本的考え方を加味した Ni 基耐熱合金設計法の手順は図 3 に示すとおりであり, これに基づいて説明する。

(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う。なお, 今回のガスタービン動翼用 Ni 基耐熱合金の開発目標は以下のとおりである。

(a). 応力 140 MPa, 時間 50 000 h でのクリープ破断耐用温度が, Ni 基耐熱合金 IN 738 LC より 25 °C 以上優れていること。

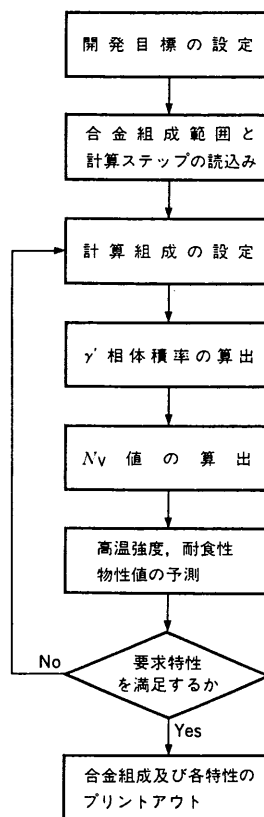


図3 合金設計手順 Ni 基合金の合金設計手順を示す。
Alloy design method for Ni base superalloy

(b). 耐食/耐酸化性が IN 738 LC と同等以上であること。

(c). 鋳造性が IN 738 LC と同等以上であること。

(2) γ' 相体積率の計算

平衡相計算を行い γ' 相組成, γ 相組成及び γ' 相体積率を算出する。この計算には合金成分分配比 (例えば i 元素の分配比とは, γ' 相中の i 元素濃度と γ 相中の i 元素濃度との比率を言う) 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: エネルギー分散型 X 線分析) を行い γ' 相及び γ 相の化学組成に関する実験データを取得して文献値⁽⁵⁾ (表 1) を修正し, より精度を高め相計算を行った。

また, γ' 相の体積率については, 別途実施した各種組成の

表1 合金成分分配比⁽⁵⁾
Partition ratio of alloy element

	Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti	Al	Hf	Zr	Nb
γ 相	1	1	1	1	0	0.097	0.246	0	0	0
γ' 相	0.133	0.345	0.314	0.833	1	1	1	1	1	1

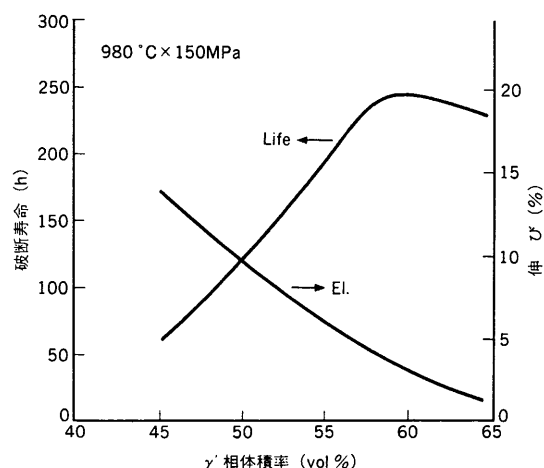


図4 γ' 相体積率とクリープ破断性質の関係 クリープ破断強度は γ' 相体積率を増加すると上昇し、約60%で最大となり、延性は γ' 相の体積率の増加に伴い減少することを示す。
Relationship between γ' phase volume and creep rupture properties

Ni基耐熱合金に関するクリープ破断性質(980℃×150MPa)と γ' 相体積率(計算値)の間に図4示すような関係が存在することが明らかになっているので、これを基に γ' 相体積率を50 vol %以上60 vol %以下にとなるよう設定した。

(3) N_v 値の計算

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⁽⁴⁾を算出した。今回のガスタービン動翼用Ni基耐熱合金の合金設計に関するしきい値は2.42以下とした。

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

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。

(4) 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℃, 870℃, 980℃)、引張強度(RT, 650℃, 870℃等)、物性値(比重、熱定数等)及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ASTMデータ⁽⁶⁾、材料メーカーのカタログ類⁽⁷⁾、社内データ等をもとに統計的手法により重回帰式を作成しこれを用いた。また、高温腐食に対する耐食性の予測にはJ. W. Schultsら⁽⁸⁾、及び原田ら⁽⁹⁾の式を用いた。

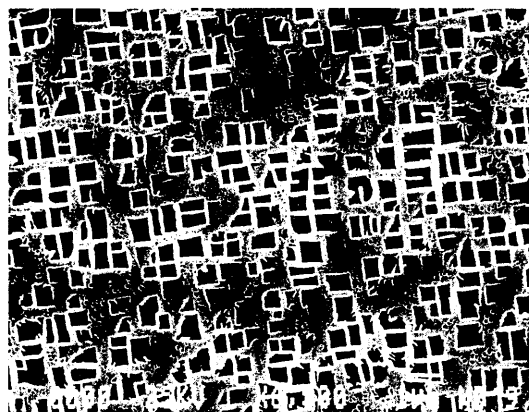
以上の手順により、電算機上で要求特性を満足する合金組成を抽出し、さらに、冶金的観点から合金組成を絞込み、これを溶製のうえ各種特性の評価を行った。そして、最終的に最もバランスが取れ優れた特性を有する合金組成を決定した。

(5) 本合金設計法の特徴

本合金設計法の特徴は、平衡相計算を精度良く行うため開発合金系について予備試験により合金成分分配比を求め、これを反映するとともに、実用合金をベースとした重回帰式により特性予測が精度良く行えることである。



(a) 光学顕微鏡組織



(b) 走査型電子顕微鏡組織

図5 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図で、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、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

3. 合金の特性

各種特性の評価・比較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。

3.1 合金組成

合金組成の特徴は、IN 738 LCと比較すると、Cr量を若干低下させて約14%とした。また、 γ' 相形成元素であるAl, Ti, 及び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%と多くしている。

3.2 ミクロ組織

熱処理として1120℃×2h+850℃×24hを実施後のマイクロ組織を図5に示す。光学顕微鏡組織から明らかなように、マイクロ組織は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、結晶粒内及び粒界には炭化物が認められる。また、走査型電子顕微鏡組織から、大きさ約1μmのく形状の γ' 相と0.1μm以下の球状の γ' 相が均一微細に析出していることが分かる。

3.3 引張及びクリープ破断性質

開発合金の引張性質(RT, 650℃)はIN 738 LCに比べ、強度的にはこれよりやや高く、また、延性はこれと同等で伸び、絞りともに5%以上を有し良好である。

800℃から1000℃の温度範囲で実施したクリープ破断試験の結果を図6に示す。これから、本開発合金はIN 738 LC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・

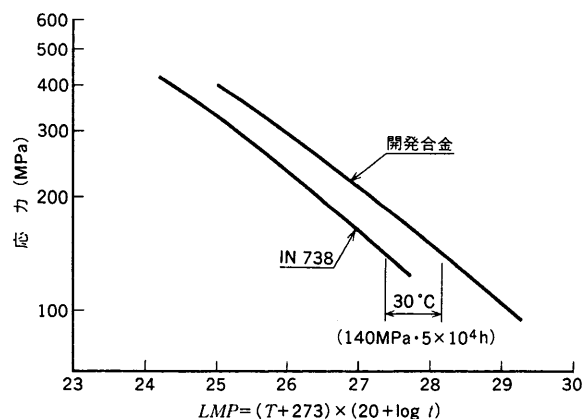


図6 開発合金のクリープ破断強度 開発合金は優れたクリープ破断強度を有し、クリープ破断耐用温度 (140 MPa · 50 000 h) は IN 738 LC より約 30 °C 高い。
Creep rupture strength of developed alloy

50 000 h) は約 30 °C 上昇しており、開発目標を達成している。

3.4 耐食性

腐食性成分である S, Na 及び 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 及び 1 000 °C で実施した。その結果、開発合金はいずれの温度においても重量変化が少なく、IN 738 LC より優れる耐食性を示した。

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、耐食性等材料特性は現用材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鋳造合金翼を試作し特性を評価した。

(1) 試作翼

試作した普通鋳造合金翼のうち代表例として MF 221 型ガスタービンの 1 段動翼と 501 DAS 型ガスタービンの 3 段動翼の外観状況を図 7 に示す。

(2) 鋳造性

試作翼に関し、浸透探傷及び X 線透過試験等非破壊検査を実施した。その結果、鋳造割れ等鋳造欠陥は認められず、本合金の鋳造性に問題ないことを確認した。

(3) ミクロ組織

熱処理後のミクロ組織は、本合金のそれとして通常の組織であり、先に図 5 で示したと同様 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

試作翼より試験片を採取し、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れたので、現在、501 DAS 型ガスタービン動翼及び MF 221 型ガスタービン動翼として実機に組み込み使用中である。

5. 結 言

当社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

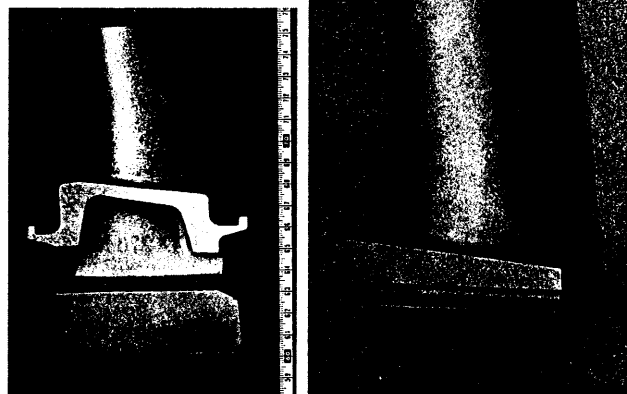


図7 試作翼の外観状況 開発合金を用いて試作したガスタービン動翼。
Model blades made of developed alloy

を開発した。本開発合金を用いて普通鋳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 MF 221 型ガスタービン及び 501 DAS 型ガスタービンの動翼として実機に組み込み使用中である。また、本開発合金を一方向凝固化することで、更に高温強度が向上することを確認し、MF 111 型ガスタービンの動翼として一方向凝固翼も実機に組み込み使用している⁽¹⁰⁾。

なお、本合金の開発は三菱マテリアル(株)との共同研究により実施した。

参 考 文 献

- (1) 枝廣喬介ほか、既設火力とガスタービンの組合せによるリパワリング、三菱重工技報 Vol.28 (1991) p.1
- (2) Donachie, M. J. et al., Superalloys, AMS, (1984) p.102
- (3) 辻一郎ほか、統計的手法による産業用ガスタービンの燃焼器用 Ni 基耐熱合金の開発、鉄と鋼 第 77 年 (1991) p.104
- (4) Decker, R. F., Symposium on Steel Strengthening, Climax Molybdenum Company (1969) p.147
- (5) 渡辺力蔵ほか、Ni 基析出強化型超耐熱合金の合金設計、鉄と鋼 第 61 年 (1975) 第 9 号 p.126
- (6) Simmons, W. F., ASTM Data Series Publication, No. DS 9 E (1968)
- (7) High Temperature High Strength NICKEL BASE SUPERALLOY (3rd Edition), ed. by International Nickel Company, Inc. (1977)
- (8) Schults, J. W. et al., Metal Engineer Quarterly (1976) p. 15
- (9) 原田広史ほか、鉄と鋼 第 65 年 (1979) 第 11 号 p.S.897
- (10) 河合久孝ほか、ガスタービン用一方向凝固翼の開発、三菱重工技報、第 31 巻 第 4 号 (1994) p.270