

© 1989 ISIJ

論文

一方向凝固ニッケル基超合金の鑄造性および高温強度の方向依存性

太田芳雄*・服部 博*²・中川幸也*³・山崎道夫*⁴

Castability and Anisotropical High Temperature Strength of Directionally Solidified Ni-base Superalloys

Yoshio OHTA, Hiroshi HATTORI, Yukiya G. NAKAGAWA and Michio YAMAZAKI

Synopsis :

A ten-year R & D program to develop advanced gas turbines had been carried out by Agency of Industrial Science and Technology, government research institutions, and Engineering Research Association for Gas Turbines. The ultimate thermal efficiency to be attained in a combined cycle plant was 55% (LHV), for which a high pressure turbine was operated at the gas temperature up to 1400°C. One of the elements to bear this burden was the application of new turbin blade materials with columnar grained structure made through directional solidification (DS). A DS alloy TMD-5 was developed in the advanced turbine program in which:

(1) DS castability experiments were conducted for the alloy development to obtain blades with complex internal channel for cooling, and it was concluded that the γ' precipitate volume should be at about 58% balanced with optimized mechanical properties.

(2) Various mechanical properties such as tensile strength, creep strength, high cycle and thermal fatigue strength and physical properties of TMD-5 were tested, and found to be superior to those of a commercially available DS alloy with the equivalent degree of anisotropy.

Key words : superalloy; grain boundary; creep; fatigue; oxidation; physical properties; directional solidification; alloy element; energy; casting.

1. 緒 言

高効率ガスタービン(通商産業省・工業技術院の省エネルギー研究開発制度の研究テーマの一つ)は、熱エネルギーの有効利用のため、ガスタービン-蒸気タービンを組み合わせた複合発電方式¹⁾²⁾を採用し、高い熱効率特性を得るためタービン入口温度が1400°Cと使用条件が厳しいので、材料開発がプラント達成の一つのカギとされている。本プロジェクトは昭和62年度に終了したが、超高温耐熱部材の研究開発の中で、高温高圧第1段動用に一方向凝固柱状晶ニッケル基超合金の適用が考えられた。一方向凝固法は、高 γ' Ni基合金翼の等軸晶材において延性不足による破損事故が多発し、その解決手段として、1960年代の後半に米国のPratt &

Whitney社で開発^{3)~5)}されたもので、この方法で溶製したタービン翼は高温強度の優位性から、現在でも航空機用タービンに使用され続けている。本報告では既存の一方向凝固合金とも対比しながら、本プロジェクトの開発合金TMD-5について主に述べる。本合金の合金設計は金属材料技術研究所が、メルティングストックの溶製技術は大同特殊鋼(株)が、一方向凝固翼の製造技術は石川島播磨重工業(株)が担当した。合金の開発に際し、これまでいくつかの合金設計法が提案され利用されている。しかし、組成上で高性能が推定されても、製造プロセスへの適用性は計算から推定することは難しく、実用化のためには合金設計とプロセス側との実験を主体とする共同作業が不可欠である。本報告では、(1)一方向凝固翼(中空複雑形状翼)に適した合金を得ることを目

昭和63年9月26日受付 (Received Sep. 26, 1988)

* 石川島播磨重工業(株)技術研究所 (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 3-1-15 Toyosu Koto-ku, Tokyo 135)

*² 石川島播磨重工業(株)技術研究所 工博 (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)

*³ 石川島播磨重工業(株)技術研究所 Ph. D. (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)

*⁴ 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

的として鑄造性を検討し、次いで(2)得られた一方向凝固専用合金、TMD-5の各種特性について検討した。

2. 実験方法

本プロジェクトで設計された高圧第1段動翼は中空翼で最小肉厚部は0.5mmと薄肉であるため、鑄型・中子と溶湯金属間の熱膨張差により凝固時に粒界割れを生じる場合があった。そこで、鑄造性試験を実施した。鑄造性試験に供した合金例をTable 1に示す。同表中のA~Gは、いずれも山崎らの合金設計^{6)~8)}によるもので、その特徴は、 γ と γ' 両相の相安定性を保ちつつ、両相を最大限固溶強化するように合金元素の種類と量を決定することである。一方、既存合金においてもヒート間のばらつきで、同様に粒界割れを生ずるものがあったため粒界強化型元素の微量添加の実験も試みた。鑄造性試験に用いた最終的な鑄型方案をFig. 1に示す。試験は小型の一方向凝固炉を用いて真空チャンバー内でインゴットを溶解後、Fig. 1に示す鑄型に注湯し、一方向凝固

鑄造を行った。鑄造条件は後述するように一定とし、鑄造後、薄肉円筒試験片を取り出して割れの有無を調べた。割れ開口量は、その供試体の円周長さに対する割れ開口長さの累計の比で定義した。

このようにして、最終的に選定された合金について各種の強度等の特性データを取得した。その合金組成をTable 2に示す。異方性を検討する目的の試験の場合には $5t \times 100w \times 150l$, $5t \times 150w \times 100l$ の一方向凝固(DS)平板を作製し、Fig. 2のように放電加工で試験片を切り出した。試験片の熱処理条件は全試料共通に溶体化処理を $1232^\circ\text{C} \times 2\text{hAr}$ ガス冷却、時効処理を $1050^\circ\text{C} \times 6\text{hAr}$ ガス冷却、 $871^\circ\text{C} \times 20\text{h}$ 炉冷とした。特性試験としては、高温引張り、クリープ、高サイクル疲労および流動床熱疲労試験を機械的性質の評価として実施した。物理的性質の測定には、比熱、熱伝導率、熱膨張係数用に、それぞれ $16\text{mm}\phi \times 30\text{mm}l$, $10\text{mm}\phi \times 2\text{mm}l$, $4\text{mm}\phi \times 20\text{mm}l$ の円柱状試験片を、ヤング率測定用には $100\text{mm}w \times 10\text{mm}l \times 1\text{mm}t$ の板状試験片を用いた。比熱、熱伝導率の測定はレーザー式熱定数測定装置による断熱型連続法で、熱膨張係数の測定は押し棒式変位検出法で、ヤング率の測定は内部摩擦法(振動周波数、 $310\sim 520\text{Hz}$)でそれぞれ行った。

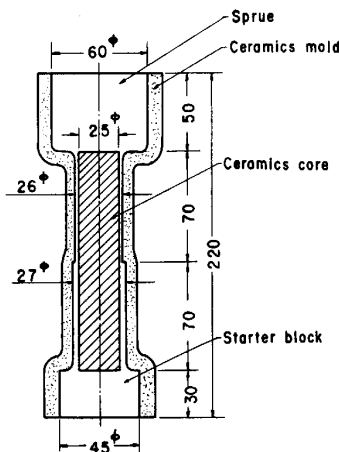


Fig. 1. Mold design for DS castability test.

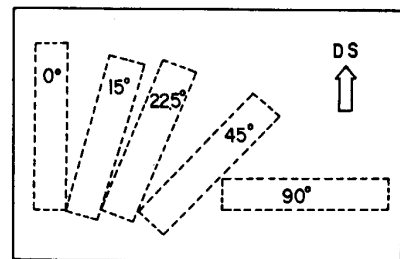


Fig. 2. Specimen sampling for orientation effect.

Table 1. Chemical compositions of specimens for castability (wt%).

Alloy	C	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	B	Zr	Ni
A	0.10	8.0	7.6	—	15.0	4.4	1.6	—	2.8	1.6	0.01	0.05	Bal.
B	0.10	8.3	5.6	—	15.4	3.9	2.2	—	2.6	1.5	0.01	0.05	Bal.
C	0.05	9.3	5.9	1.8	14.0	4.6	0.81	—	2.9	1.11	0.02	0.02	Bal.
D	0.06	8.8	5.2	1.7	13.7	4.9	0.81	—	3.4	1.25	0.02	0.01	Bal.
E	0.05	9.2	5.9	2.15	13.3	4.1	0.73	—	2.84	1.2	0.016	0.01	Bal.
F	0.05	9.1	5.5	2.04	13.8	4.43	0.65	—	2.96	1.3	0.016	0.02	Bal.
G	0.04	8.8	4.8	1.94	12.9	4.96	0.87	—	3.35	1.35	0.016	0.015	Bal.
Mar-M200+Hf(A)	0.12	9.3	8.38	—	11.8	5.13	1.92	0.83	—	2.1	0.013	0.04	Bal.
Mar-M200+Hf(B)	0.13	9.2	9.6	—	11.6	5.05	1.99	1.0	—	1.9	0.016	0.04	Bal.

Table 2. Chemical compositions of specimens used for property evaluation (wt%).

Alloy	C	Cr	Mo	W	Co	Ta	Hf	Ti	Al	B	Zr	O	N	Ni
(Mar-M247)	0.138	8.01	0.65	9.75	10.13	2.97	1.23	0.88	5.32	0.0105	0.032	<0.0001	0.0003	Bal.
Mar-M247/DS	0.071	8.00	0.50	9.40	9.20	3.20	1.40	0.70	5.55	0.015	0.022	0.0001	0.0002	Bal.
TMD-5	0.08	5.76	1.88	13.60	9.29	3.23	1.29	0.87	4.36	0.021	0.040	0.0005	0.0009	Bal.

3. 試験結果および考察

3.1 一方向凝固 (DS) 鑄造性試験

DS 鑄造条件は、鑄込温度 1530°C、鑄型加熱温度 1500°C、鑄型の引き出し速度は 200 mm/h とした。DS 鑄造時の鑄型の温度分布を計測し、熱解析した結果を Fig. 3 に示す。同図中の X_L は液相線温度位置でチル板からの距離を示す(液相線 T_L はすべて 1380°C とした)が、ほぼ直線的に移行し、凝固速度 R_L は 220~240 mm/h と安定しており、これは鑄型の引き出し速度 200 mm/h に近い。凝固面における温度勾配 G_L は約 60°C/cm で良好な DS 条件下にあることが分かる。DS 鑄造後、円筒試験片を取り出し、塩酸-過酸化水素水溶

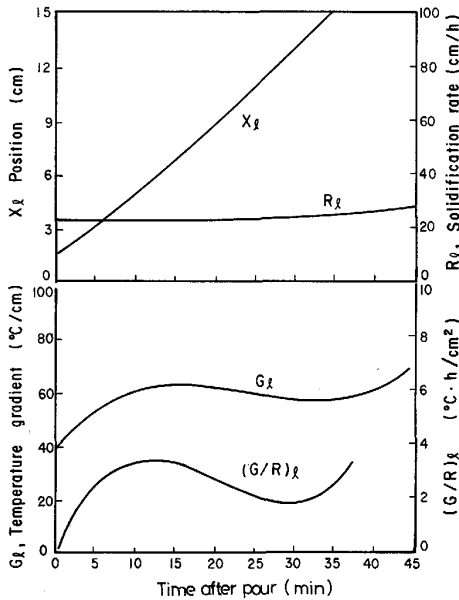


Fig. 3. Results of thermal analysis.

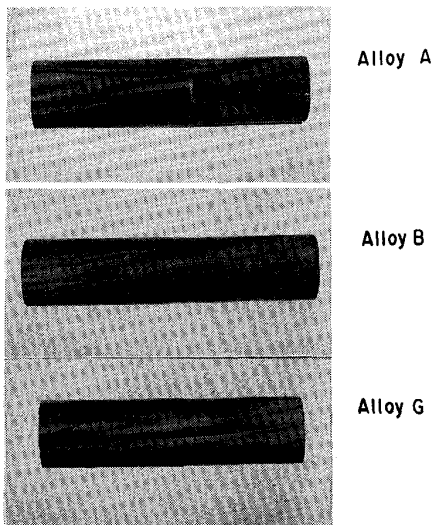


Photo. 1. Example of DS cracking test specimens.

液によるマクロ腐食を行った。その外観写真の例を Photo. 1 に示す。写真から判別できるように、割れはいずれも粒界に沿っており、0.5 t の肉厚部では、F 合金の場合、割れ本数の最大は 5 本、割れ長さの最大は 50 mm に達するものがあつた。同様に、1.0 t の肉厚部では割れ本数の最大は 3 本、割れ長さの最大は 25 mm で、板厚の薄いものほど割れが生じやすいことが分かる。先に述べた割れ開口量を γ' 量との関係で整理すると Fig. 4 のように示すことができる。同図より、DS 鑄造性として、 γ' 量には板厚に応じた制約が必要であり、0.5 t のような薄肉の場合には約 58%，1.0 t の場合でも約 62% を限度とすることが適当であるといえる。0.5 t という厚さは高効率ガスタービン第 1 段動翼のトレーリングエッジの最小肉厚に相当する大きさで、本試験法は実機翼とも対応する合金のスクリーニング試験と

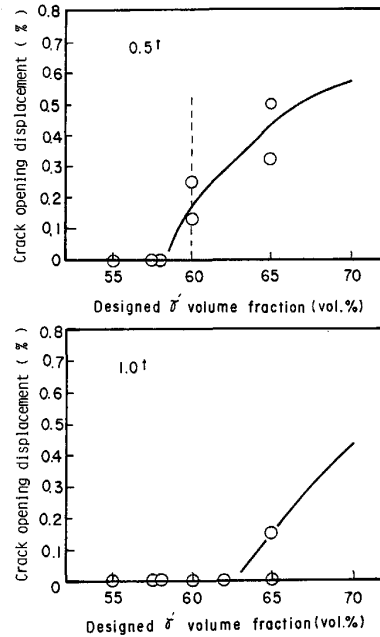


Fig. 4. Relation between designed γ' volume fraction and cracking susceptibility.

Mother Ingot	Additive (Level of element (change/wt %))	Wall Thickness	
		0.5 mm	1.0 mm
A	Virgin		
	C (0.12 → 0.20)		
	B (0.013 → 0.041)	////	
	Zr (0.04 → 0.08)	////	///
	Remelt (O ₂ , N ₂ Increase)	////	///
B	Virgin	///	
	Hf (1.9 → 2.2)		
	Hf (1.9 → 2.5)		////

Fig. 5. Result of DS castability test for Mar-M200 + Hf (Effect of minor elements).

して有効な方法である。以下、粒界割れの要因について考察を行う。まず、溶湯の合金（金属）と鋳型・中子のセラミックスは熱膨張係数が異なり、セラミックスの方が金属の約 1/5 程度と小さい。従って、溶湯合金は凝固時の収縮する段階で鋳型壁から拘束を受ける。厚肉部では中子の断面積に対する合金の断面積が比較的大きいので作用する拘束応力が低くなり割れにくい。薄肉部では合金の相対断面積が小さいので拘束応力が高く割れやすい。凝固時に発生する、この種の拘束応力は粒界が十分強固でない場合には割れを発生させるのに十分な大きさである。このように本試験方法で薄肉部の DS 鋳造性を検討することができる。一方、薄肉円筒材の割れ感受性について、山根⁹⁾らは中実材との対比を行って、

薄肉円筒材の場合には結晶粒界がなめらかな単純形状となっており、かつ、炭化物と共晶 γ' の粒界への晶出量が増えていたことが粒界強度を低下させた原因であるとしている。

Fig. 5 は既存合金 Mar-M 200 + Hf のインゴット 2 種（ヒートが異なる）を用いて粒界強化型元素である C, B, Zr, Hf の微量添加について検討した結果である。インゴット B (Table 1 参照) は受け入れままの状態では粒界割れを起こしたが、Hf の微量添加 (2.2%) によって割れを生じなくなり、過剰添加 (2.5%) をすると割れが発生した。また、健全なインゴット A について B, Zr を過剰添加すると割れが発生したことから、微量な範囲で最適添加量があると考えられる。C については

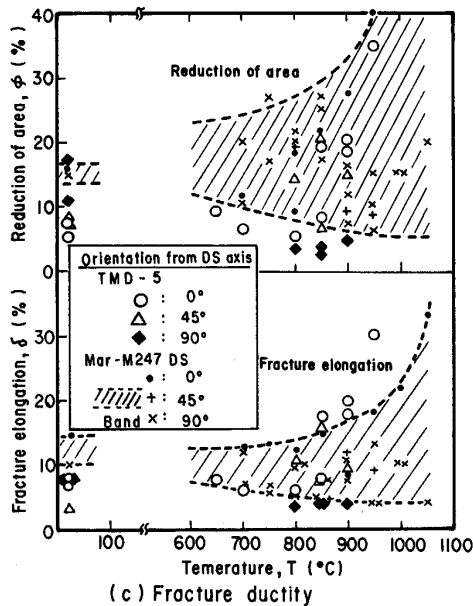
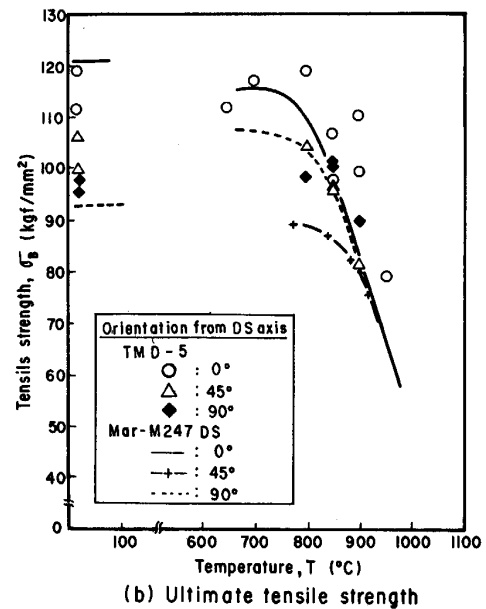
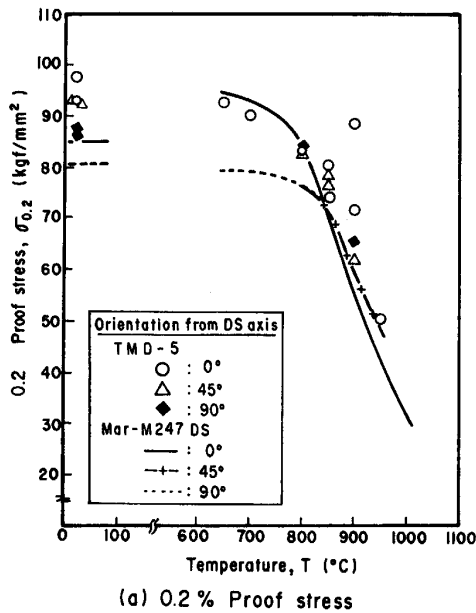


Fig. 6. High temperature tensile properties of TMD-5.

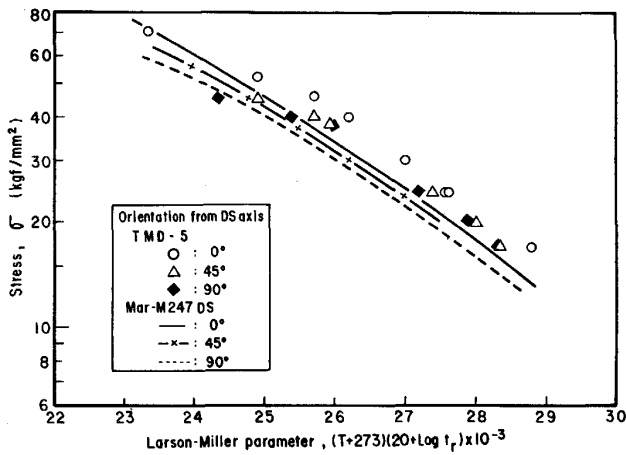


Fig. 7. Creep rupture strength of TMD-5.

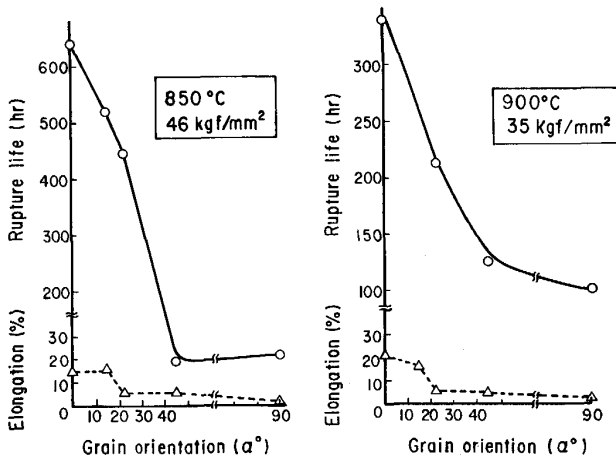
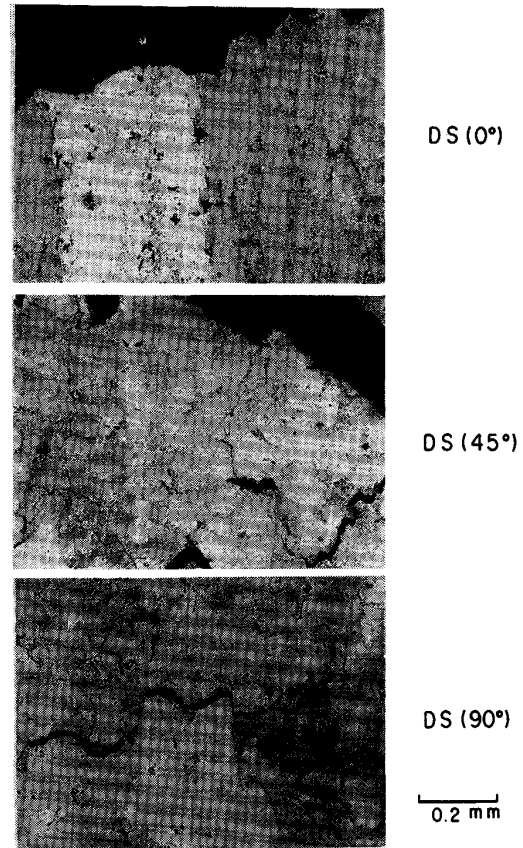


Fig. 8. Effect of grain orientation on rupture life.

試験範囲の添加では影響を受けず, O₂, N₂ についてはおのおの 4 ppm から 20 ppm, 8 ppm から 20 ppm と増加した場合には有害であることを確認した. このように, 薄肉円筒試験法は一方向凝固合金の粒界割れ感受性を知ることができ, 実機翼の試作に先立つスクリーニング試験として有効である.

3.2 DS 材の強度と異方性の関係

上述のような試験を経て, 最終的に γ' 量を 58% までに抑えた TMD-5 合金が本プロジェクトの高圧第 1 段階動翼用合金として選定された. DS 合金は, その製法に由来する結晶学的配向のため異方性を有することから, それらに着目した, 二, 三の特性データを得て検討を行う. 開発合金 TMD-5 の高温引張特性を Fig. 6 に示す. 同図には比較のため既存合金 Mar-M 247 DS の特性も合わせて記載した. TMD-5 はタービン翼の主負荷方向である 0° において, Mar-M 247 DS と同等あるいはそれ以上の強度を有しており, 45° および 90° 方向も同様である. しかしながら, 破断延性は, 特に結晶成長方向



Temperature : 900°C Stress : 35 kgf/mm²
Photo. 2. Microstructure of creep ruptured sample.

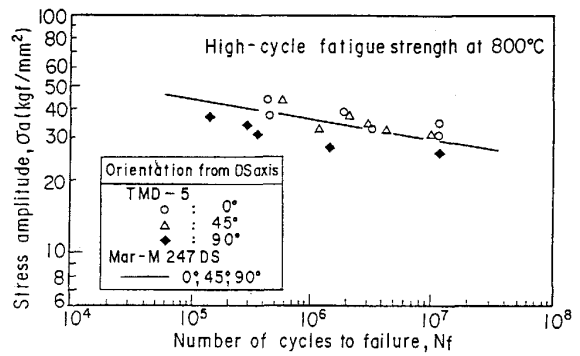


Fig. 9. High cycle fatigue strength of TMD-5.

に直交する 90° において, 既存合金に比べて若干低いようである. しかし, その他の方位においては Mar-M 247 DS とほぼ同等である. 試験温度 850, 900°C で実施したクリーブ破断試験結果をラーソン・ミラー表示をして Fig. 7 に示す. 同図より 0° 方向の強度が最も長寿命で, 45°, 90° の順に低下する. Mar-M 247 DS の 3 方向の特性も合わせて記載したが, 短時間側の一部データを除き, TMD-5 の各方向強度とも既存合金を上回り,

TMD-5 はクリープ強度の優れた合金といえる。ただし、異方性の若干大きい合金と見られたので結晶配向の影響を更に調査した。その結果を Fig. 8 に示す。本図から理解できるように結晶配向の影響は大きい、約 15° 程度以内に限定すれば DS 組織化の強度メリットは十分保証し得る。Photo. 2 に 900°C, 35 kgf/mm² でのクリープ破断後の破断部および破断部近傍のマイクロ組織を示す。0° 方向の試験片ではデンドライトコアあるいはそれに沿った粗大 MC 上でマイクロクラックが一様に発生し、ポイド、サブクラックは試料全体に分布している。このようにクラックはすぐに連結することなく変形が進行するため延性も大きく、同時に長寿命を示す。45° の場合にはクラックの発生端は粒界であるが、クラックは粒界に沿って進行するわけではなく、MC やデンドライトに沿ったサブクラックと連結し破断に至る。90° の場合には粒界に沿ってクラックが進行し、サブクラックはほとんど観察されない。従って、0° 方向に比べると延性も非常に小さい状態で破断する。Fig. 9 に凝固方向に対し 0°, 45°, 90° 方向に採取した 800°C に

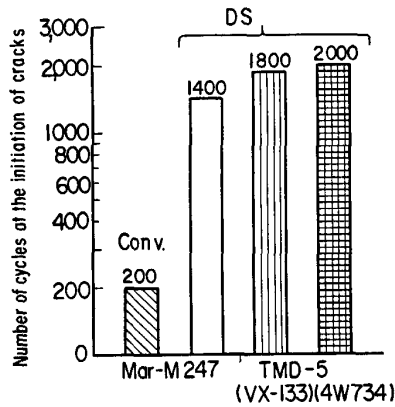


Fig. 10. Relative thermal fatigue resistivity (fluidized bed test).

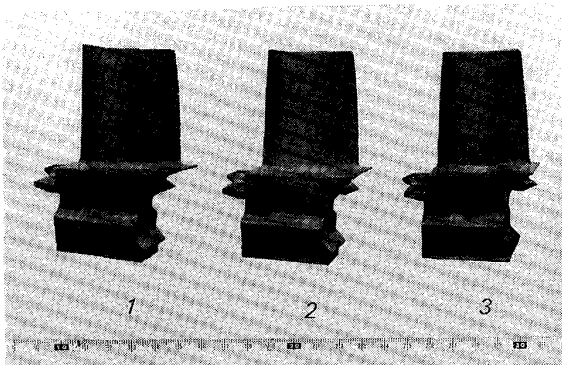


Photo. 3. Blade samples after fluidized bed cyclic test.

おける高サイクル疲労試験を示す。Mar-M247 DS では採取方向によらず応力と破断繰返し数はほぼ直線上にのるが、TMD-5 の疲労強度には異方性が観察された。この原因はとくに 90° の試料で荷重方向に垂直な粒界の強度が粒内の強度に比べ、かなり低いためと考えられる。

3.3 流動床による実機翼形状の熱疲労試験

高効率ガスタービン翼は装置の起動・停止時に急熱、急冷をうけるので部材に生ずる温度変動、温度勾配が熱応力を発生させて熱疲労割れを生じさせ得る¹⁰⁾。また、実機の翼形状はその複雑さのゆえに、局所的な応力負荷状況を詳細に予測することは難しい。従って、翼形状の

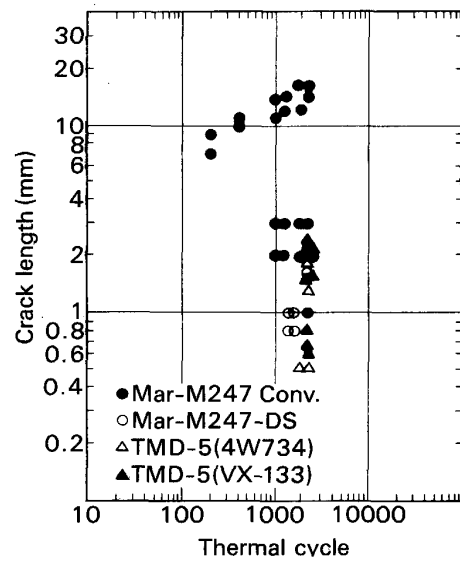


Fig. 11. Crack propagation in fluidized bed cyclic test.

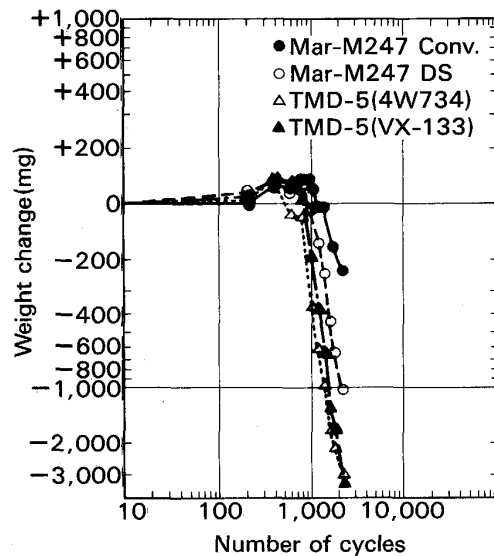


Fig. 12. Weight change during fluidized bed cyclic test.

ままでの熱疲労試験を実施した。供試翼は Mar-M 247 普通鑄造(等軸晶)翼, Mar-M 247 DS 翼, TMD-5 の 2 ヒートの DS 翼の合計 4 翼について実施した。試験は高温槽を 1088°C, 低温槽を 316°C とし、二つのアルミナ槽(80 # の粒度)に 3 min 保持し、交互に熱サイクルを与えた。試験は規定回数ごとに中断し、割れの有無を低倍率($\times 30$)の拡大鏡を用いて観察し、最初に割れの観察された回数をもって熱疲労抵抗を評価した。試験結果を Fig. 10 に示す。同図より DS 翼は普通鑄造翼に比べて約 10 倍の寿命を有し、この寿命の比は HARRIS¹¹⁾ らの低サイクル疲労試験結果とほぼ等しい。また、TMD-5 の方が既存合金より長寿命で、引張強度、耐力およびクリープ破断強度の高いことと符合している。Photo. 3 に試験後の翼外観写真を示す。いずれの翼においても割れはトレーリングエッジ側に発生している。2400 サイクルにおいて普通鑄造翼では最大割れ長さ 17 mm, 微細なものを含めて 4 箇所, Mar-M 247 DS 翼では最大割れ長さ 2 mm で 1 箇所, TMD-5 の場合には一方が割れ長さ 1.8 mm, 2 箇所, 他方は 2.4 mm で 4 箇所の割れを確認した。Fig. 11 に各規定回数ごとに

取り出した後のクラック長さの計測結果を示す。普通鑄造材のき裂伝ば速度は 200 から 2400 サイクルの平均的速度として約 3×10^{-3} mm/cycle であった。DS 材の場合には寿命が長く割れ発生時点で試験を中断したためき裂伝ば速度を求めることはできない。SCARLIN¹²⁾ らによる IN 738 LC の普通鑄造材と DS 材の 850°C における試験結果ではき裂伝ば速度に差はないと報告されている。規定回数ごとに取り出した後の重量の変化を Fig. 12 に示す。試験開始の当初は酸化スケールの付着による重量増加を示すが、スケールの厚さが増してくると、その熱サイクル歪みにより、スケールと母金属との熱膨張差からスケールが脱落を生じはじめるため、逆に重量減少となる。同図より、TMD-5 は高温酸化特性が Mar-M 247 系材料より若干劣ることが分かるが、これは強度向上の点から Cr 量を下げ、耐食性を犠牲にしているためである。しかし、実機への適用に際しては表面コーティングを施すので、母合金間のこの高温酸化特性の差が、そのまま問題となることはない。

3.4 DS 材の物理的特性と異方性の関係

開発合金の種々の物理的性質の測定結果を Fig. 13 に示す。同図には比較のため Mar-M 247 DS も併記した。Fig. 13-(a) のヤング率には著しく大きな異方性が認められ、0° 方向と 45° 方向とでは約 2 倍の差を生じた。Ni 基超合金の DS 材の場合は結晶優先成長方位が $\langle 100 \rangle$ であり、各結晶でもよく制御された場合にはこの方位から最大 10° 程度しか離れない。単結晶と同様な取扱いができるとすると本結果は、Nye¹³⁾ らの計算した純ニッケルの単結晶の 90° 方向で約 1.3 倍、45° 方向で約 2 倍という結果とほぼ対応していることが分かる。Fig. 13-(b), (c), (d) に見られるようにヤング率以外の他の物理的性質については、その合金固有の組成や熱処理などによつて支配され、異方性はほとんど認められない。

4. 結 言

一方向凝固合金を用いた鑄造性試験および各種の特性試験を行つて得られた主な知見は以下のとおりである。

(1) 薄肉円筒鑄造試験は一方向凝固複雑形状翼の鑄造に先立つ、スクリーニング試験として有効な方法である。本ガスタービン第 1 段動翼の場合には γ' 量が 58% 以下が適しており、Hf, B, Zr についても粒界強化に寄与する元素として添加量のコントロールが重要である。

(2) TMD-5 合金は既存の Mar-M 247 DS 合金とほぼ同等の異方性を示し、全般的に優れた高温強度(高温引張強度, クリープ強度, 高温疲労強度)特性を示す。た

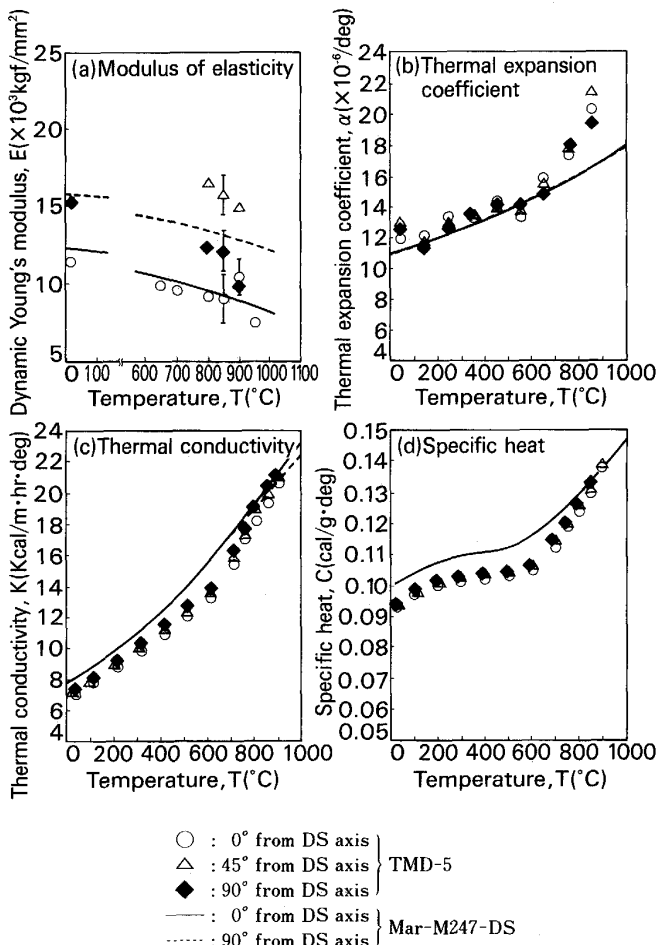


Fig. 13. Physical properties of TMD-5.

だし、90°方向の延性および高温酸化特性は既存合金より若干劣る。

(3)流動床熱疲労試験により、実機翼形状においても、TMD-5は総体的に熱疲労特性の優れた合金であることを実証した。

(4)物理的性質において、ヤング率は著しい異方性を示すが、他の性質(熱膨張係数、熱伝導率、比熱)は合金組成、熱処理などの固有因子により支配され、方位依存性は示さない。

本TMD-5合金は、その後、第一次、第二次のプロトタイプ機用の高圧第1段動翼として高効率ガスタービン実機に組み込んだ運転性能試験が行われ、特に支障なく運転が実施された。

なお、本研究は通商産業省・工業技術院・ムーンライト計画の一環として高効率ガスタービン技術研究組合からの受託研究として行われたものである。

最後に、合金開発については金属材料技術研究所の山根敏博氏および流動床熱疲労試験については川崎要造氏に御協力いただいたことを付記し、心から謝意を表します。

文 献

- 1) 味岡浩二: *Nikkei Mechanical*, 11 (1982) 8, p. 46
- 2) 岡部武尚: *Energy* (1984) 5, p. 46
- 3) F. L. VERSNYDER, R. B. BARLOW, L. W. SINK, B. J. PIEARCEY: *Modern Castings*, 50 (1967), p. 360
- 4) B. J. PIEARCEY, B. H. KEAR and R. W. SMASHEY: *ASM Trans. Quarterly*, 60 (1967), p. 634
- 5) J. S. ERICKSON, W. A. OWCZARSKI and P. M. CURRAN: *Met. Progress*, 99 (1971)3, p. 58
- 6) 原田広史, 山崎道夫: *鉄と鋼*, 65 (1979), p. 1059
- 7) H. HARADA, M. YAMAZAKI, Y. KOIZUMI, N. SAKUMA, N. FURUYA and K. KAMIYA: *Proc. a Conf. "High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982"*, Belgium (1982年10月), p. 721 [D. Reidel Publishing Co.]
- 8) 原田広史, 山崎道夫, 小泉 裕, 佐々間信夫, 古屋宣明, 神谷久夫: *日本学術振興会 123 委員会研究報告*, 24 (1983) 1, p. 67
- 9) 山根敏博, 小野寺秀博, 楠 克之, 中川幸也: *日本金属学会春季講演大会予稿集* (1984), p. 73
- 10) 平 修二, 大谷隆一: *材料の高温強度論* (1980) [オーム社]
- 11) K. HARRIS, G. L. ERICKSON and R. E. SCHWER: *Proc. the 5th Int'l Conf. Superalloys 1984*, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 221 [The Metallurgical Society Publication, New York]
- 12) R. B. SCARLIN: *Metall. Trans. A*, 7 (1976), p. 1535
- 13) J. F. NYE: *Physical Properties of Crystal* (1957) [Oxford University Press]