

蒸気タービン用低熱膨張Ni基合金の合金設計と材料特性

山本 隆一*・角屋 好邦*・河合 久孝*²・馬越 龍太郎*³
植田 茂紀*⁴・野田 俊治*⁴・磯部 晋*⁵

Alloy Design and Material Properties of Ni-based Superalloy with Low Thermal Expansion for Steam Turbine

Ryuichi YAMAMOTO, Yoshikuni KADOYA, Hisataka KAWAI, Ryotaro MAGOSHI,
Shigeki UETA, Toshiharu NODA and Susumu ISOBE

Synopsis : Advanced 700°C class steam turbines require austenitic alloys to replace conventional ferritic 12Cr steels poor at creep strength and oxidation resistance above 650°C. The austenitic alloys, however, possess a higher thermal expansion coefficient than ferritic 12Cr steels. Therefore, Ni-based superalloys were tailored to reduce their coefficients to the level of 12Cr steels. A regression analysis of commercial superalloys proves that Ti, Mo and Al decrease the coefficient quantitatively in this order, while Cr increases it so significantly that Cr should be limited to 12 mass% to secure oxidation resistance. The newly designed Ni-18Mo-12Cr-1.1Ti-0.9Al alloy is strengthened by γ' [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$] and also A_2B [$\text{Ni}_2(\text{Mo}, \text{Cr})$] phase precipitates. It bears a RT/700°C mean expansion coefficient equivalent to that of 12Cr steels and far lower than that of low-alloyed heat resistant steels. It surpasses a current turbine alloy, Refractaloy 26, in tensile strength at RT to 700°C and SCC life in 330°C deaerated pure water. Its creep rupture life at 700°C is equivalent to that of Refractaloy 26.

Key words : Ni-based superalloy; low thermal expansion; alloy design; precipitation hardening.

1. 緒言

近年、超々臨界圧 (Ultra Super Critical: USC) プラントの更なる高効率化とCO₂排出量および燃料消費の低減のために、蒸気温度の上昇が検討されており、欧州の THERMIE プログラム[†]では700°C級USCプラントの研究が行われている¹⁾。また、米国では21世紀プログラムとして760°C級USCプラントの検討が開始されている²⁾。そのような700°C級USCプラントのタービンを実現させるための材料としては、従来の高Cr耐熱鋼では、650°C以上の温度域の高温強度と耐酸化性が不十分になると考えられるので、それに替わるオーステナイト系合金が必要となる。しかしながら、既存のオーステナイト系合金では、高Cr耐熱鋼と比較すると線膨張係数が大きく、それら合金をタービン材として用いる場合には、熱応力の観点から運用上大きな問題の1つになりうる。

オーステナイト系合金のうち、INCONEL[®] alloy 783等のインバー合金は、低い線膨張係数を持つ合金である^{3,4)}。しかしながら、そのCr含有量は3 mass% Crと低いために、高温域での耐水蒸気酸化性が不足する⁵⁾。また、その耐酸化性を向上させるためにCrの添加量を増加させる

と、キューリー一点が高くなり、インバー効果が失われる⁵⁾。依って、インバー合金は低い線膨張係数（以下、CTE (Coefficient of Thermal Expansion) と略称する) を持ちつつ耐酸化性を向上させることが難しいと考えられたので、本研究ではインバー効果を用いずに、合金元素の添加だけで、オーステナイト系合金のCTEを低下させることとした。

オーステナイト系合金の Refractaloy 26[®] (Fe-38Ni-18Cr-20Co-3.2Mo-2.6Ti-0.2Al) では、CTE に与える主要構成元素の影響が調べられ、Ni, Co および Mo は CTE を下げ、逆に Cr は CTE を上げることが報告されている⁶⁾。金属材料のCTEは一般的にその融点と関係があり、融点が高いほど線膨張係数が小さくなる。このことより、オーステナイト系合金に高融点金属を添加することによりCTEを低下させることができると考えられる。

本報では、高Cr耐熱鋼に近いCTEを持ち、現用のオーステナイト系合金と同等の高温強度と耐腐食性を持つオーステナイト系合金を開発するための合金設計手法について説明するとともに、開発合金の材料特性について報告する。

平成15年9月9日受付 平成15年10月31日受理 (Received on Sep. 9, 2003; Accepted on Oct. 31, 2003)

- * 三菱重工業 (株) 高砂研究所 (Takasago Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 2-1-1 Shinhamae Arai-cho Takasago 676-8686)
- * 2 三菱重工業 (株) 高砂製作所 (現: 大阪冶金興業 (株))(Takasago Machinery Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., now Osaka Yakin Kogyo Corp., Ltd.)
- * 3 三菱重工業 (株) 高砂製作所 (Takasago Machinery Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)
- * 4 大同特殊鋼 (株) 技術開発研究所 (Research and Development Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)
- * 5 元大同特殊鋼 (株)(Formerly Daido Steel Co., Ltd.)

† 'Advanced ('700°C') PF Power plant' project carried out under the EC Research and Technological Development Programme (THERMIE).

2. 実験方法

設計合金は、真空高周波溶解し、直径 135 mm 高さ 380 mm の 50 kg インゴットに鑄造し、続いて 50 mm 角に鍛造した。それを 1050°C で 2 h の溶体化熱処理後水冷し、種々の条件で時効処理した。

開発合金は、室温から 700°C までの平均 CTE の測定、引張試験、700°C の 350~500 MPa で一定荷重のクリープ破断試験および 330°C 脱気純水中での応力腐食割れ (SCC) 試験を実施した。なお比較材は、現在蒸気タービンの高温部材に用いられているオーステナイト系合金の Refractaloy 26 とした。この Refractaloy 26 は Westinghouse 社で開発された析出硬化型耐熱合金であり、優れたクリープ強度と高温延性を持ち、タービンのボルト、翼、スプリングなどに用いられている。しかし、高 Cr 耐熱鋼との線膨張係数が大きいことが、その運用を難しくする一因となっている。

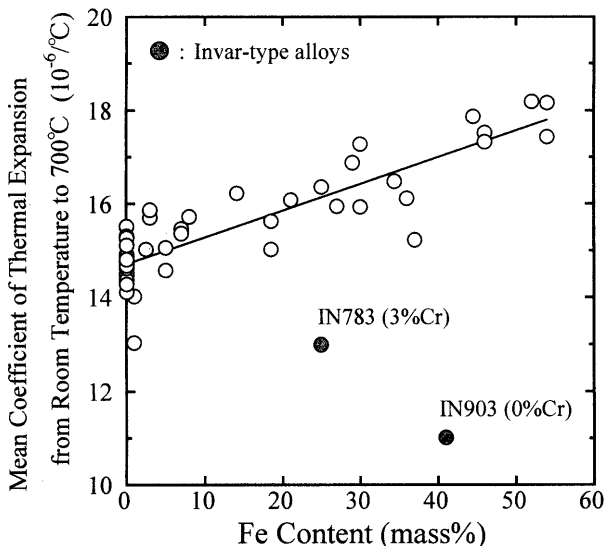


Fig. 1. The effect of Fe content on the mean coefficients of Ni-based superalloys.

3. 実験結果および考察

3.1 低熱膨張オーステナイト系合金の合金設計

既存の Ni 基および Fe 基鍛造合金について報告されている室温から 700°C の平均 CTE と Fe 量の関係を Fig. 1 に示す⁷⁾。Cr が 3 mass% 以下のインバー合金を除き、Fe 量が高い合金ほど CTE が高くなる傾向が認められることより、CTE の低減を図るには、合金系から Fe を排除した方が良く考えられる。

5 mass% 以下の Fe (Fe が不純物として規定されている量) しか含有しない Ni 基合金のデータを用いて、室温から 700°C までの CTE を主要添加元素で重回帰分析した結果を式 (1) に示す。なお、各元素記号は質量百分率 (mass%) である。また、Ta 当量には mol% で補正した Nb を含み、Co は予備解析の結果から二乗の項も追加した。同様に 500°C および 600°C までの CTE を重回帰分析した結果も合わせて Fig. 2 に示す。各元素の回帰係数の温度依存性が小さいことから、式 (1) の重回帰分析に問題は無いと判断した。

$$\begin{aligned} \text{CTE} = & 13.8732 + 7.2764 \times 10^{-2} \times \text{Cr} + 3.751 \times 10^{-2} \\ & \times (\text{Ta} + 1.95\text{Nb}) + 1.9774 \times 10^{-2} \times \text{Co} + 7.3 \times 10^{-5} \\ & \times \text{Co} \times \text{Co} - 1.835 \times 10^{-2} \times \text{Al} - 7.9532 \times 10^{-2} \\ & \times \text{W} - 8.2385 \times 10^{-2} \times \text{Mo} - 1.63381 \times 10^{-1} \times \text{Ti} \dots (1) \end{aligned}$$

式 (1) および Fig. 2 の結果から、Ni 基合金の CTE を下げる元素は Ti, Mo, W および Al で、逆に CTE を上げる元素は Cr, Ta, Nb と Co であることが明らかになった。依って、開発合金には Ta, Nb および Co を添加しないこととした。一方 Cr は、耐酸化性を確保する上で必要不可欠な元素のため、12 mass% 前後添加することとした⁸⁾。

このように、Ni 基合金の CTE を低下させる添加元素の選択はできたが、重回帰式 (1) の有意性を確認するため、

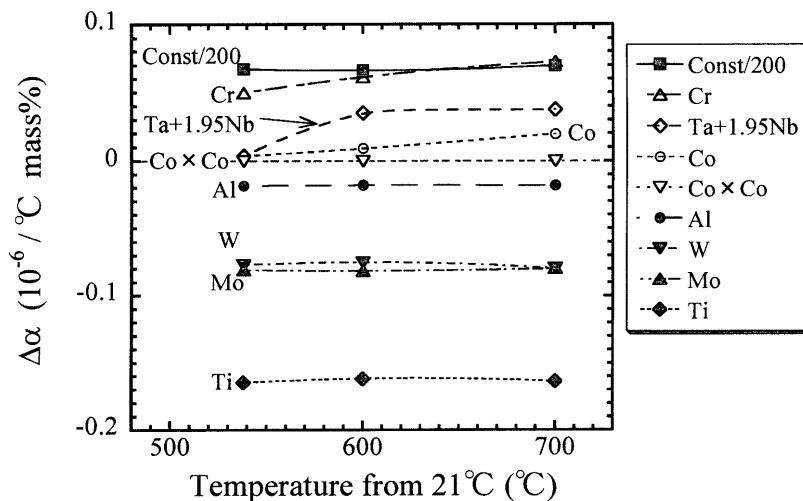


Fig. 2. Obtained factors to calculate the mean coefficients, $\Delta\alpha$, from alloy composition.

Table 1. Chemical compositions (mass%) and mean CTE of the preliminary alloys.

Experimental	Ni	Mo	W	Al	Ti	Cr	CTE ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ to 700 $^{\circ}\text{C}$)	
							Predicted	Measured
D-31	Bal.	8.1	13.2	0.54	3.9	12.3	12.4	12.5
D-4	Bal.	7.1	14.1	0.45	4.1	12.2	12.4	12.6
D-52	Bal.	7.6	13.9	1.5	3.2	10.7	12.4	12.5
D-62	Bal.	8.0	13.6	1.8	3.0	9.2	12.3	12.5

Table 2. Chemical compositions of designed alloys and Refractaloy 26 (mass%).

Alloy	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Co	Fe
LTA1	Bal.	12.1	17.9	1.22	1.60	-	-
LTA5	Bal.	12.0	18.2	0.92	1.14	-	-
LTA6	Bal.	12.0	18.2	0.66	0.86	-	-
LTA7	Bal.	12.0	20.0	0.93	1.15	-	-
LTA8	Bal.	12.0	20.0	0.68	0.86	-	-
LTA9	Bal.	12.0	19.9	0.53	0.70	-	-
LTA10	Bal.	10.0	22.0	0.30	0.41	-	-
LTA11	Bal.	10.1	22.0	0.62	0.80	-	-
Refractaloy 26	38	18	3.2	0.2	2.6	20	Bal.

Table 1 に示す4種の1次設計合金を試作し、CTEを測定した。

室温から700 $^{\circ}\text{C}$ までのCTEの予測値と実測値を比較しTable 1 に示す。それらはほぼ同等であることより、重回帰式(1)の有意性が定量的に確認された。以後、式(1)を用いて低熱膨張オーステナイト系合金設計をすることとした。

1次設計合金は、CALPHAD法⁹⁾(Thermo-Calc^{††})を用いた計算により、溶体化処理温度1050 $^{\circ}\text{C}$ で σ 相および α -Wが析出せず、かつ γ' が固溶でき、 γ 単相が得られる添加元素量の上限としたものであった。しかし、1次設計合金には、凝固時などに α -Wが析出し、その延性、韌性が低下したため、実生産における大型鋼塊では熱間加工性等に問題があると判断し、添加元素量を以下のように見直した。

CTEを低下させる元素のうち、AlとTiは γ' 相[$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$]の、Moは A_2B 相[$\text{Ni}_2(\text{Mo}, \text{Cr})$]の形成元素であり、析出強化で高温強度を向上させるために重要な元素と考えられた。そこで開発合金には、析出強化に寄与しないWを無添加とし、その代わりにMoを添加し、CTEを下げるとともに A_2B 相による析出強化を狙った。

Mo, Al および Ti の添加量を変化させた2次設計合金の組成をTable 2に示す。これらの合金のCTEは、式(1)から約 $13.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ が得られるように各添加元素量を決めている。また、2次設計合金を γ' 相形成元素のAl+Ti量と A_2B 相形成元素のMo量で位置付けしFig. 3に示す。

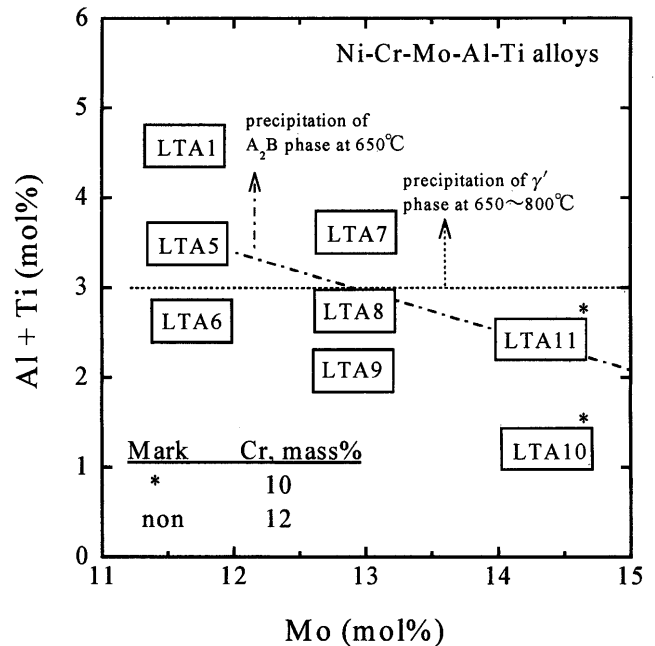


Fig. 3. Al+Ti and Mo contents in the designed alloys.

3.2 2次設計合金の時効硬化特性

2次設計合金の650 $^{\circ}\text{C}$ から800 $^{\circ}\text{C}$ の時効硬さをFig. 4に示す。Al+Ti量が3 mol%以上のLTA1, LTA5 および LTA7のみが650 $^{\circ}\text{C}$ から800 $^{\circ}\text{C}$ の温度域で時効硬化しており、これは γ' 相による析出硬化と考えられる。また、Mo量が高いLTA11は650 $^{\circ}\text{C}$ でのみ時効硬化しており、これは高Mo合金で析出する A_2B 相による析出硬化と考えられる¹⁰⁾。その他の4合金はいずれの温度でも硬化しなかった。特にFig. 3に示すようにLTA11と同じMo量でもAl+Ti量が少ないLTA10が時効硬化しなかった。このことは、 A_2B 相の析出がAlとTiの添加により促進されることを示唆している。

650 $^{\circ}\text{C}$ から800 $^{\circ}\text{C}$ で時効硬化したLTA5の2段時効(750 $^{\circ}\text{C}/t_{1st} \text{h} + 650^{\circ}\text{C}/24 \text{h}$)後の硬さを650 $^{\circ}\text{C}$ または750 $^{\circ}\text{C}$ の1段時効後のものと比較しFig. 5に示す。750 $^{\circ}\text{C}$ および650 $^{\circ}\text{C}$ の1段時効後の最高硬さは、それぞれ29HRCと24HRCである。一方、750 $^{\circ}\text{C}/24 \text{h}$ 時効後に650 $^{\circ}\text{C}/24 \text{h}$ の2段時効を行うと35HRCまで硬化した。これは、750 $^{\circ}\text{C}$ の1段時効時に γ' 相が析出する時に母相中のNiを消費し、母相中のMo/Ni比が高くなり、650 $^{\circ}\text{C}$ の時効での A_2B 相の析

†† Thermo-Calc Software AB社のThermo-CalcとThermotech社のNiデータベースを用いて計算した。

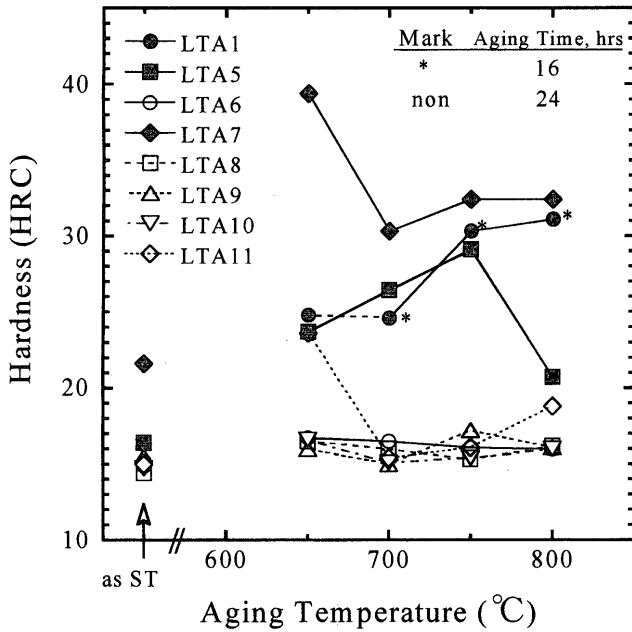


Fig. 4. The effect of aging temperatures on hardness.

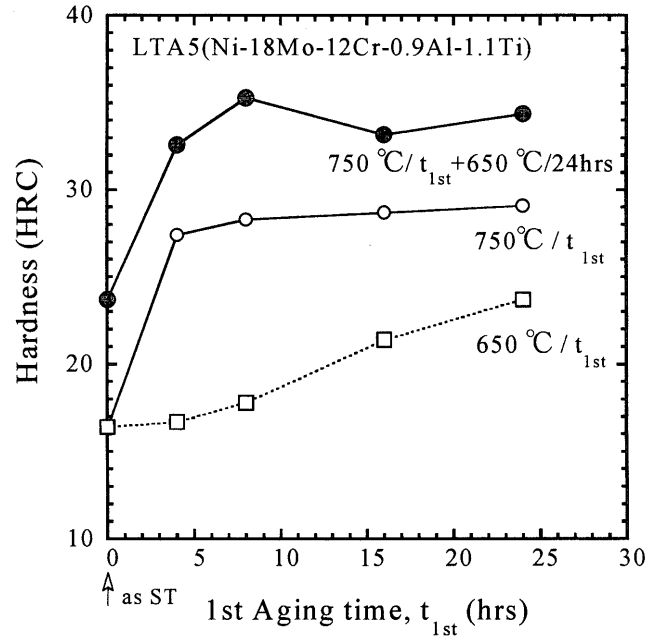


Fig. 5. Hardening in the single and the double aging.

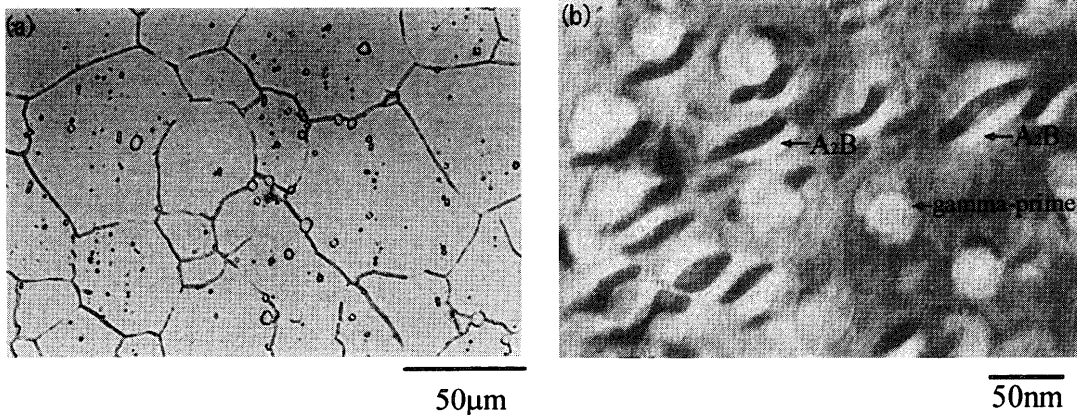


Fig. 6. Microstructures of LTES700 double-aged. (a) Optical microscope, (b) TEM (B=001).

出が加速されたためと考えられる。同様の結果はLTA1およびLTA7でも得られており、このことは本合金系の析出挙動の特徴である。

開発合金としては、800°Cから650°Cで時効硬化するLTA1, LTA5とLTA7が候補となるが、その中でもっともAl, Ti, Mo量が少なく、熱間加工性と高温強度のバランスに優れると考えられるLTA5を開発合金として選定した。以後、LTA5はLTES700合金 (Low Thermal Expansion Superalloys for 700C steam turbines) と呼称する。

試験に供試したLTES700合金の時効条件は、750°Cで16hと650°Cで24hの2段階時効を選定した。なお、時効後の冷却はすべて空冷である。

3.3 LTES700合金の材料特性

3.3.1 組織

2段階時効したLTES700合金の組織をFig. 6に示す。光学顕微鏡写真(a)で観察される粗大析出物は、溶体化処理

時に固溶しなかった η 炭化物(M_6C)である。また、TEM写真(b)に示すように、粒内には四角形状の γ' 相と高Mo添加合金で観察される楕円形状の A_2B 相が多数析出している¹¹⁻¹³⁾。Fig. 5の2段階時効での硬度上昇は、 γ' 相と A_2B 相の複合析出によるものであることが確認された。

3.3.2 平均線膨張係数

LTES700合金の室温から700°Cの平均CTEを蒸気タービンに用いられている耐熱鋼およびNi基合金と比較しFig. 7に示す。LTES700合金のCTEは、Refractaloy 26合金および低合金鋼の2.25Cr鋼より低く、12Cr耐熱鋼 (Conventional 12Cr steel) に近く、低合金鋼 (2.25Cr鋼) と先進12Cr耐熱鋼 (Advanced 12Cr steel) の中間の値である。また、重回帰式(1)からの予測値 ($13.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) と実測値は近い値である。このことから、本合金系での重回帰式(1)の有意性が定量的に確認された。

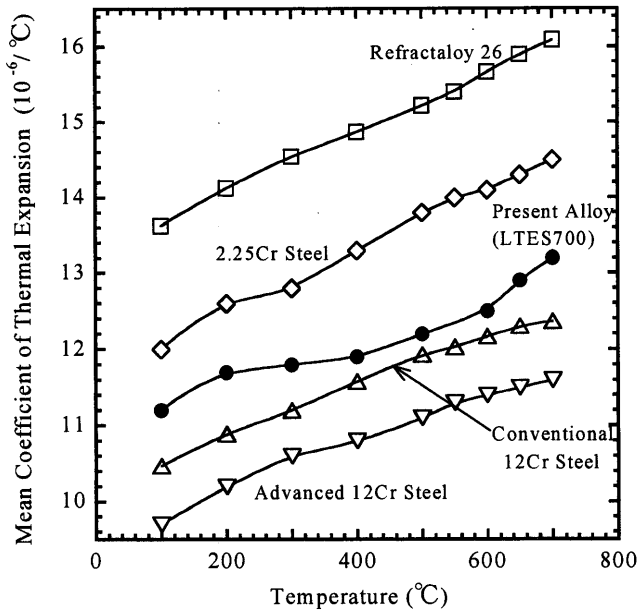


Fig. 7. Mean CTE of LTES700, heat resistant steels and superalloys⁷⁾.

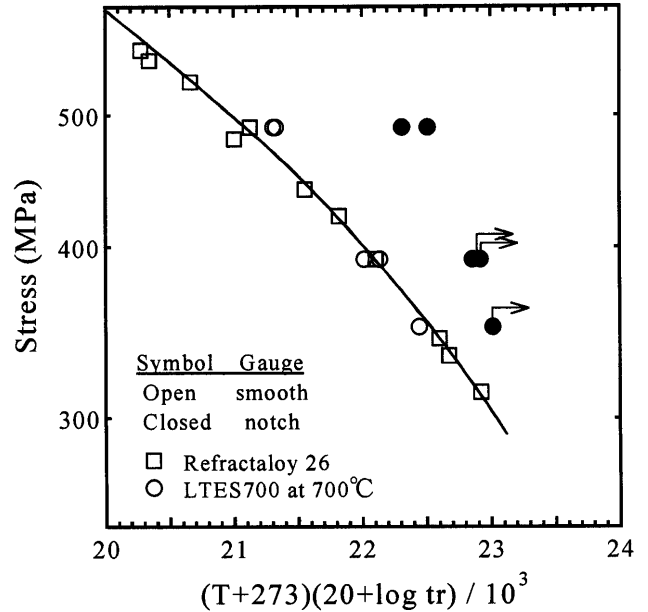


Fig. 9. Smooth and notched creep-rupture strength of LTES700 at 700°C and Refractory 26.

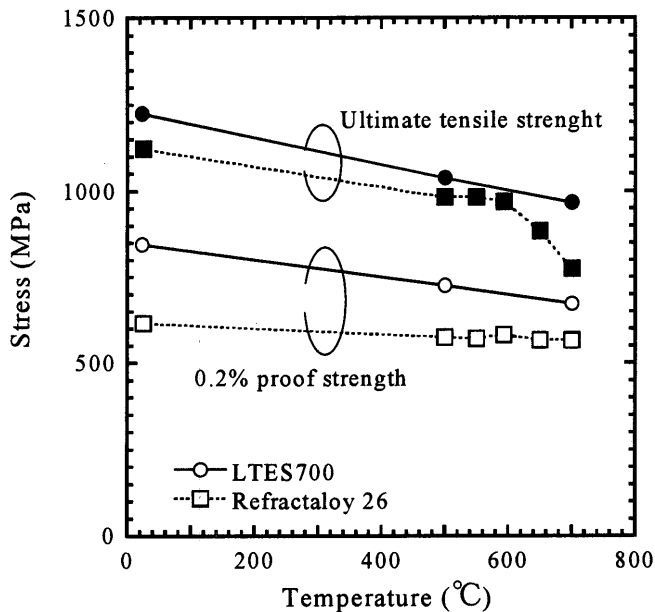


Fig. 8. RT and high temperature tensile properties of LTES700 and Refractory 26.

3.3.3 引張特性

LTES700合金の0.2%耐力、引張強さと伸びの温度依存性をRefractory 26合金と比較し Fig. 8 に示す。LTES700合金は、Refractory 26合金より高い強度および500°Cまでの高い伸びを持つ。LTES700合金は、Refractory 26合金より低いAl+Ti量でありながら、 γ' 相と A_2B 相の複合析出強化によりRefractory 26合金よりも高強度であることが明らかになった。

3.3.4 クリープ破断強度

LTES700合金のクリープ破断強度とLarson-Millerパラメータの関係をRefractory 26合金と比較し Fig. 9 に示す。LTES700合金の700°Cの平滑クリープ破断強度はRefrac-

taloy 26合金と同等である。更に、LTES700合金の切欠き部の破断時間は、平滑部より長く、切欠き強化であった。

3.3.5 耐SCC特性

Fig.10 にSCC試験片形状を示す。このSCC試験片のノッチ底には、ボルトで変位 x を14mmから10.5mmまで締め込むことにより、高応力を付加した。試験片は、330°Cの脱気純水中($DO_2 < 5$ ppb)に浸漬し、約1ヶ月ごとに試験片側面を観察した。SCC破断時間は、ノッチ底から1mmのき裂が観察された時点とした。

Fig.11にSCC試験結果を示す。LTES700合金の2つの試験片はともに6000hでも破断していない。一方、Refractory 26合金は、2つの試験片のうち1つが2000h後に破断

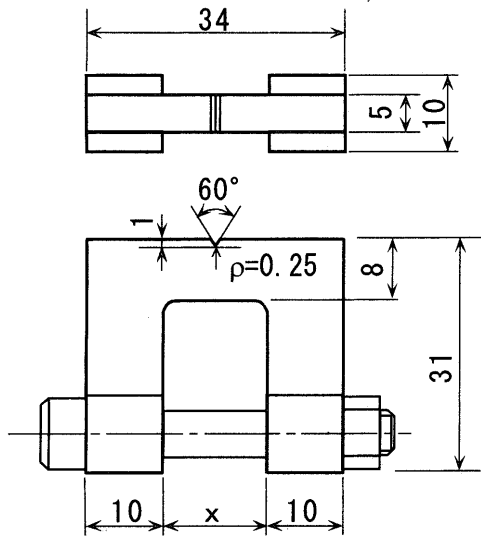


Fig. 10. A specimen for SCC test in pure water (unit: mm).

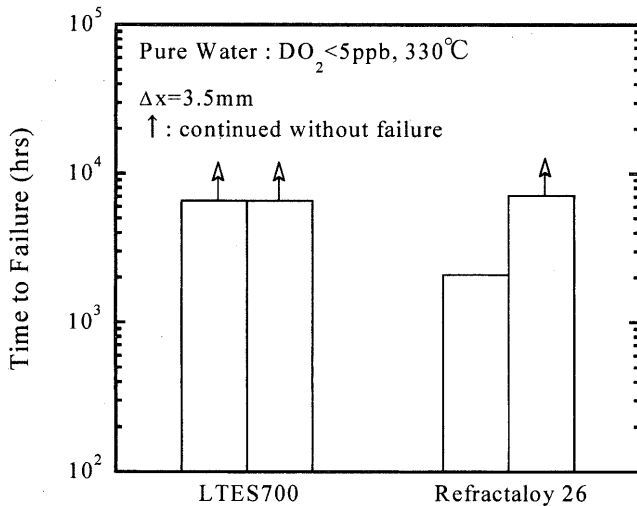


Fig. 11. SCC lives of LTES700 and Refractaloy 26.

した。このことは、LTES700合金の耐SCC性は、Refractaloy 26合金と同等以上であることを意味する。

4. 結言

(1) Ni基合金の線膨張係数は、重回帰式により定量的

に予測可能であった。

(2) 既存のNi基合金のデータを用いて重回帰分析を行った結果、その線膨張係数を低下させるためにはFeを含有させずTi, Mo, WおよびAlを増量させ、Cr, Ta, NbおよびCoを減量することが有効であることが明らかになった。

(3) 得られた重回帰式から12Cr耐熱鋼と同等の熱膨張係数を持つようにNi-Mo-Cr-Al-Ti合金を設計し、時効硬化特性を調査した結果、開発合金としてはγ相 [Ni₃(Al, Ti)]とA₂B相 [Ni₂(Mo, Cr)]の2種類の析出相により強化されるLTES700合金 (Ni-18Mo-12Cr-1.1Ti-0.9Al)を選定した。

(4) LTES700合金の線膨張係数は、重回帰式で予測したとおり12Cr耐熱鋼に近く、低合金鋼 (2.25Cr鋼) より低かった。

(5) 2段時効したLTES700合金は、現在蒸気タービンに用いられているRefractaloy 26合金より高い引張強度と優れた耐SCC性を持ち、更に、700°Cのクリープ破断強度はRefractaloy 26合金と同等であった。

文 献

- 1) R.W.Vanstone: Proc. 5th Int. Charles Parsons Turbine Conf., The Institute of Materials, Minerals and Mining, London, (2000), 91.
- 2) Y.Kadoya: *Materia Jpn.*, **4** (2003), 276.
- 3) D.F.Smith and J.S.Smith: Superalloys 1984, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, (1984), 591.
- 4) K.A.Heck, J.S.Smith and R.Smith: ASME Turbo Expo. '96, ASME, New York, (1996), 96-GT-380.
- 5) R.Yamamoto, Y.Kadoya, R.Magoshi, H.Kawai, T.Noda and S.Isobe: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1245.
- 6) Y.Nishi, Y.Matsumoto and K.Matsunaga: *Japan Special Steel Technical Review*, **2** (1969), 20.
- 7) High Temperature High Strength Nickel Base Alloys, INCO Inc., New York, (1977), 20.
- 8) R.Yamamoto, Y.Kadoya, R.Magoshi, H.Kawai, T.Noda and S.Isobe: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1322.
- 9) N.Saumders and A.P.Miodownik: CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide, Elsevier Science Inc., New York, (1998), 17.
- 10) M.Kumar and V.K.Vasudevan: *Acta Metall. Mater.*, **44** (1996), 1591.
- 11) M.Sundaraman, L.Kumar, G.E.Prasad, P.Mukhopadhyay and B.Banerjee: *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** (1999), 41.
- 12) N.S.Mishra and S.Ranganathan: *Mater. Sci. Eng.*, **A150** (1992), 75.
- 13) S.K.Srivastava and B.E.Lewis: Kinetics of Ordering Transformations in Materials, TMS, Warrendale, PA, (1992), 141.