

発電ガスタービン動翼用 Ni 基単結晶超合金の開発

橋詰 良吉*・吉成 明*²・村田 純教*³・森永 正彦*³

Development of Ni-based Single Crystal Superalloys for Power-generation Gas-turbine Blades

Ryokichi HASHIZUME, Akira YOSHINARI, Yoshinori MURATA and Masahiko MORINAGA

Synopsis : In advanced industrial gas-turbine systems, there has been a great demand for new single crystal (SC) superalloys with an excellent combination of high-temperature creep strength, hot-corrosion resistance and oxidation resistance. In this study, ten nickel-based SC superalloys were designed with the aid of the d-electrons concept. Their chemical compositions were in the range of 1.2–1.5% Ti, 3.8–6.5% Cr, 11% Co, 0–1.4% Mo, 6.5–7.4% Ta, 5.0–6.0% W, 3.6–5.4% Re, 5.1–5.5% Al, 0.12–0.14% Hf and balanced Ni in mass% units. A series of experiments such as creep rupture tests, burner rig tests and cyclic oxidation tests was conducted with the heat-treated SC specimens of these alloys. All the designed alloys were found to be superior in the creep rupture life to a second generation superalloy, CMSX-4. In the hot-corrosion resistance estimated from the burner rig tests, any designed alloys were comparable or even superior to CMSX-4. The oxidation resistance was very different amount the designed alloys, but some of them showed higher resistance than CMSX-4. Thus the SC alloys containing about 4–5 mass% Re had about 20 K higher temperature capability than CMSX-4, while exhibiting excellent hot-corrosion resistance and oxidation resistance.

Key words: gas turbine blade; Ni-based superalloy; d-electrons concept; single-crystal; creep strength; oxidation resistance; burner rig test; hot corrosion resistance.

1. 緒言

近年の地球環境問題と発電コスト低減の観点から火力発電プラントの高効率化が電気事業において最も求められている。ガスタービンコンバインド発電プラントの熱効率向上には燃焼ガス温度の高温化が最も効果的であり、これを可能とするには高温特性のより優れた材料が必要である。その高温特性には、高温強度ばかりでなく補修費用低減の観点から優れた耐久性（耐食・耐酸化特性）も要求される。

現状の発電用大型ガスタービンの動翼には IN738LC 等の多結晶 Ni 基超合金や GTD111, MGA1400 等の一方向凝固 Ni 基超合金が使用されているが、更なる高温・高効率化への対応のため、ジェットエンジン用に開発され高温強度特性を向上させた各種の単結晶合金^{1,2)}を、発電用大型ガスタービンへ転用し実用化することが検討されている。

単結晶合金の耐用温度の向上は、歴史的に高 Re, 低 Cr 化によりなされ、これまで Re を 3% 程度含有する第二世代合金、Re を 5~6% 程度含有する第三世代合金が開発されてきた¹⁾。しかしながら、高 Re 合金では耐熱遮蔽コーティング (TBC) 層の直下に Re に富んだ有害相が形成され³⁾ 強度が低下するなどの問題があった。さらに近年、Re が高温酸化性を劣化させることも指摘されている^{4,5)}。発電用大型ガスタービンに使用する Ni 基超合金では、耐久性

の観点から高温クリープ強度、耐高温腐食特性、耐高温酸化特性、室温と高温での引張特性、および鋳造性等、全てに優れていることが必要である。

著者らは、上記の総合的な特性に優れた発電用単結晶 Ni 基超合金の開発を目的に、Re 量を第 3 世代単結晶合金以下とした新しい合金の検討を行い、クリープ破断強度、および耐酸化特性に及ぼす合金元素の効果を明らかにすると共に、現有の第 3 世代単結晶合金とほぼ等しいクリープ破断強度とより優れた耐食性を有する合金を見出した⁶⁾。

今回、それらの結果を基に、高温耐食性とクリープ破断強度を維持したまま、高温耐酸化性の更なる向上を狙って、Cr, Mo, W, Ta 量の最適化を検討した。特に、Mo は添加量を少なくすると高温耐酸化性の向上が見られたことから、Mo を含まない合金についても検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究で用いた供試材は Ti-(3.8~6.5%)Cr-Co-Hf (-Mo)-Ta-W-(3.6~5.4)Re-Al-Ni 合金であり、その化学組成を Table 1 に示す。なお、断りのない限り以下に述べる組成はすべて mass% である。表には分子軌道法に基づいて算出された合金の相安定性指標である平均 Md (\overline{Md}) 値

平成 16 年 1 月 5 日受付 平成 16 年 2 月 20 日受理 (Received on Jan. 5, 2004; Accepted on Feb. 20, 2004)

* 関西電力(株)電力技術研究所 (Power Engineering R & D Center, The Kansai Electric Power Co. Inc., 3-11-20 Nakoji Amagasaki 661-0974)

* 2 (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.)

* 3 名古屋大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Nagoya University)

Table 1. Chemical compositions and alloying parameters of experimental alloys (mass%).

	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re	Al	\overline{Md}	\overline{Bo}
A	1.4	4.0	11.0	Bal.	--	0.12	6.8	5.5	4.4	5.4	0.978	0.650
B	1.4	6.0	11.0	Bal.	--	0.12	6.8	5.5	4.4	5.4	0.987	0.668
C	1.4	6.0	11.0	Bal.	--	0.12	6.8	5.5	3.6	5.4	0.984	0.664
D	1.4	5.0	11.0	Bal.	--	0.12	7.4	5.5	3.6	5.4	0.984	0.658
E	1.4	6.5	11.0	Bal.	--	0.12	7.4	5.0	3.6	5.4	0.988	0.669
F	1.4	5.0	11.0	Bal.	--	0.12	6.8	6.4	4.4	5.3	0.985	0.664
G	1.4	5.0	11.0	Bal.	0.5	0.12	6.5	5.6	4.4	5.3	0.982	0.662
H	1.2	4.0	11.0	Bal.	0.8	0.12	6.8	6.0	5.2	5.5	0.987	0.661
I	1.5	4.0	11.2	Bal.	0.6	0.14	6.7	5.5	5.4	5.3	0.985	0.661
J	1.5	3.8	11.0	Bal.	1.4	0.14	6.7	5.3	5.4	5.1	0.988	0.667
K*	1.0	6.5	9.0	Bal.	0.6	0.10	6.5	6.0	3.0	5.6	0.984	0.664
L*	0.7	6.6	9.2	Bal.	0.5	1.40	3.2	8.5	3.0	5.7	0.983	0.664
M*	--	3.0	12.0	Bal.	2.0	0.10	6.0	6.0	5.0	5.7	0.971	0.666

Table 2. Heat treatment conditions employed in this study.

Alloy	Solution	1st Step aging	2nd Step aging
Alloy A	1573K/4h + 1583K/6h + 1588K/12h	1433K/4h, AC	1144K/20h, AC
Alloy B		1413K/4h, AC	
Alloy C		1433K/4h, AC	
Alloy D			
Alloy E			
Alloy F	1573K/8h + 1583K/4h + 1588K/8h	1433K/4h, AC	1144K/20h, AC
Alloy G	1593K/12h + 1598K/12h + 1603K/24h	1393K/4h, AC	1144K/20h, AC
Alloy H			
Alloy I			
Alloy J	1573K/12h + 1583K/12h + 1593K/24h	1433K/4h, AC	1144K/20h, AC

および元素間の結合強さの指標である平均 Bo (\overline{Bo}) 値も併記した。供試材の組成は、d 電子パラメータである平均 Md 値 (\overline{Md}) が 0.97~0.99, 平均 Bo (\overline{Bo}) 値が 0.65~0.67 の間に収まるよう選定されている^{7,8)}。供試材 A から F までの 6 合金種では Mo を含有せず, 合金元素 Cr, Ta, W および Re 量を変化させている。供試材 G は供試材 F に Mo を 0.5% 添加し, W 量と Ta 量をそれぞれ 0.8% と 0.3% 低下させた合金である。供試材 H, I および J 合金は, Re 量を 5.2~5.4% とやや多くし, Mo を 0.6~1.4% 含有させた合金である。供試材 K, L, M はそれぞれ比較合金として用いた CMSX-4, CM186LC, および国内で開発された第 3 世代の単結晶超合金である。

各供試材のマスターインゴット 20 kg を, ガス成分を可能な限り低く制御して真空誘導溶解炉にて溶製した。これらのマスターインゴットから鋳型引出し式一方向凝固法で直径 15 mm, 長さ 180 mm の単結晶を作製した。その後, 所定の熱処理を行った。その熱処理条件を Table 2 に示す。これらの熱処理条件はあらかじめ時効条件を種々に変化させた予備実験を基に決定された。

2.2 ミクロ組織観察

熱処理後の試験片をエメリー紙により機械的に研磨した後, アルミナ粉末によるバフ研磨を行い, さらに HCl-HNO₃ 溶液によりエッチングを行って組織観察用試料とした。そのミクロ組織を SEM により観察した。クリープ試

験後, 高温腐食試験後, および高温酸化試験後の各々の試験片断面についても SEM によるミクロ組織観察を行うとともに, 腐食後と酸化後の試験片については EDX 分析を行った。

2.3 引張試験およびクリープ破断試験

熱処理後の単結晶材から機械加工によりゲージ部直径 6 mm, 長さ 30 mm の試験片を作製し, ASTM-E139 に準拠して引張り試験およびクリープ破断試験を行った。引張り試験では, 歪速度を 5.56×10^{-5} とし, 試験温度は室温および 973K である。クリープ破断試験の条件は 1313K/137 MPa, 1255K/206 MPa, 1193K/314 MPa, 248 MPa, 206 MPa と 1123K/441 MPa である。

2.4 酸化試験, 高温腐食試験

長さ 10 mm 幅 25 mm, 厚さ 1.5 mm の短冊形試験片を単結晶材から放電加工機により切り出して高温酸化試験に用いた。採用した試験方法は 1313K, 1193K における連続酸化試験と 1373K で 20 時間の加熱酸化と空冷を繰り返す繰り返し酸化試験である。

高温腐食性の評価には, 1173K, 35 時間のバーナリグ試験を用いた。試験片は長さ 30 mm, 直径 8 mm の棒材である。この試験では燃焼ガス中に 80 ppm の NaCl を噴霧し, 燃料中の S 分と併せて NaS を含む高温腐食環境とした。

2.5 モデル動翼鋳造試験

ガスタービン動翼形状への単結晶鋳造特性を確認するため, 25MW 級ガスタービンの第一段動翼のモデル翼を作製することにより鋳造試験を行った。

3. 実験結果

3.1 ミクロ組織

熱処理後の供試合金の SEM 組織を Fig. 1 に示す。いずれも均一な γ/γ' 相の組織となっているが, γ' 相の形状, 大きさは合金間でやや差が認められる。 γ' 相形状については, A 合金と H 合金でやや乱れている。一方, γ' 相サイズを見ると, A~E 合金では γ' 相の大きさはほぼ 0.5 μm 程度であ

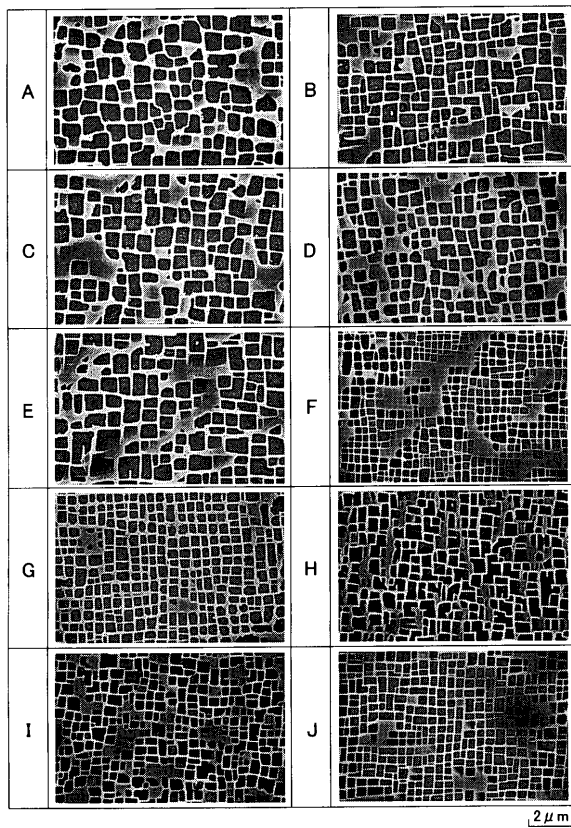


Fig. 1. SEM micrographs of round bar specimens after aging.

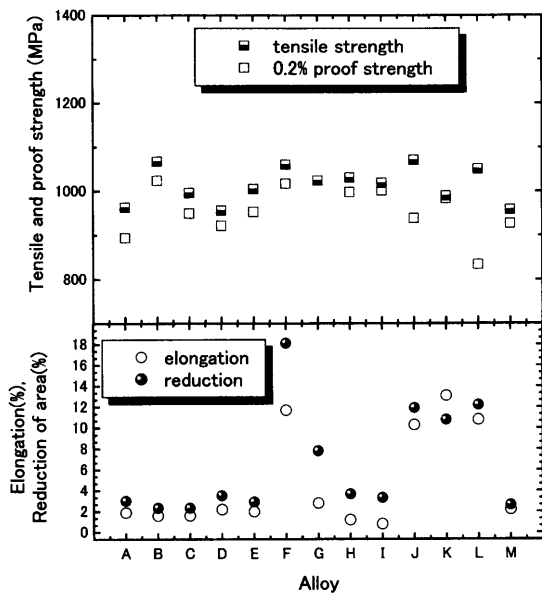


Fig. 2. Results of tensile tests at room temperature.

り、F~J合金では0.3~0.4 μm 程度となっている。合金組成と γ' 相形状および大きさについては系統的な関連はみられないが、Mo無添加のA~F合金では、Moを含むG~H合金に比べ、 γ' 相が大きくなる傾向が認められる。

3.2 引張り試験

室温と973Kにおける引張り試験結果をそれぞれFig. 2およびFig. 3に示す。室温における引張り強度は供試材、

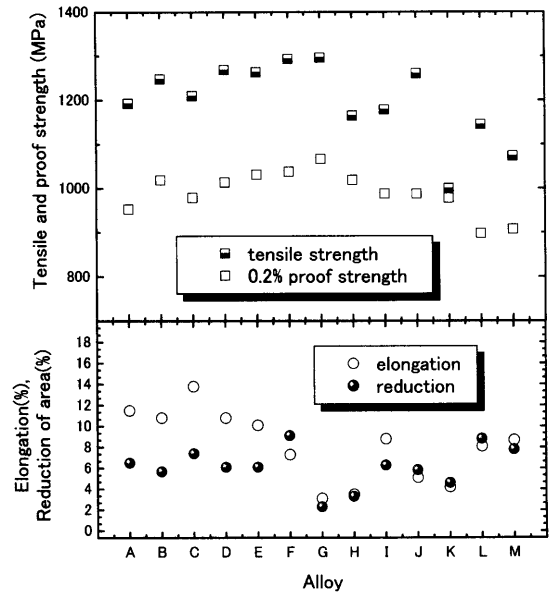


Fig. 3. Results of tensile tests at 973K.

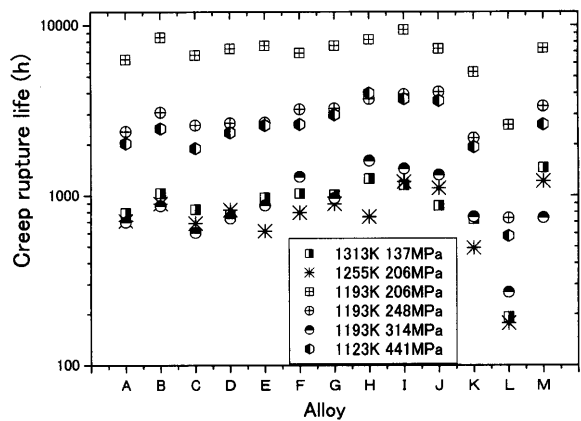


Fig. 4. Results of creep rupture tests.

比較材いずれも950~1100MPaの範囲にあり、動翼材として十分な値を示している。一方、973Kにおける供試材の0.2%耐力と引張り強度は、それぞれ950~1100MPa、および1150~1300MPaであり、室温強度に比べ増加しており、比較材に比べいずれも大きいことがわかる。

Mo無添加の供試材A~Eの室温での伸びは3%以下と比較的小さな値であるが、973Kでは9%以上となっている。これに対し、Moを含有するG~J合金では973KにおいてもMo無添加のA~E合金に比べ、小さな伸びとなっている。

3.3 クリープ強度

各供試材および比較材のクリープ破断試験結果をFig. 4に示す。供試材のクリープ破断寿命は合金組成に依存してそれぞれ差があるものの、1313K、137MPaの条件では、A、C、D、J合金を除く供試合金で、およそ1000時間以上であり、現在実用に供されている比較合金CMSX-4の726時間を大きく上回っている。一方、実機タービンの運転下で合金が曝される条件にもっとも近いと考えられる1193K、

206MPaの条件では、A, C, F合金を除く供試合金の破断寿命は、CMSX-4の1.4倍以上で、第3世代単結晶合金の破断時間7329時間と同等以上であり、クリープ強度が高いことが理解できる。

ここで、A~F合金はMo無添加合金であるが、いずれのクリープ試験条件においてもMoを含みRe量が同程度のG合金とほぼ同等の破断寿命を示している。供試材における個別の組成とクリープ強度の関係を考慮すると、B, C材の違いはRe量がそれぞれ4.4%と3.6%と異なるだけであり、それらのクリープ強度の差はRe量の差に起因していることがわかる。またH, I, J材はクリープ強度が供試材の中で比較的高いが、これらの合金のRe量も5.2~5.4%と他の供試材の3.6~4.4%より多く、クリープ強度の向上が主としてReによりなされていることがわかる。H, I, J材のなかでJ材はMo量が1.4%と最も高く、Re量も5.4%と高いにもかかわらず、H, I材に比べてクリープ強度はやや低くなっており、この場合Moがクリープ強度向上に有効に作用していないことが理解できる。

3.4 高温腐食試験

1173K, 35時間のバーナリグ試験により得られた各合金の質量変化を Fig. 5 示す。いずれの供試合金も比較材のCMSX-4と同程度かそれ以下の質量変化量である。特にF材は0.0mg/cm², G材は-0.2mg/cm²と非常に質量変化が少なくなっている。B材については0.80mg/cm²であり、その他の供試材についてもD材の1.86mg/cm²が最も質量変化量が多くなっている以外は、1.5mg/cm²未満の質量変化であり、CMSX-4の1.52mg/cm²より少ない。これに対し、比較材のCM186LCと第3世代SC合金は質量変化量が10mg/cm²以上の値となっている。また比較材の14%CrCC

材は1300°C級ガスタービンに使用されている合金であるが、後述するように腐食スケールの剥離により、質量変化は-1.9mg/cm²と減少している。

代表的な供試合金と比較合金のバーナリグ試験後の試験片外観を Fig. 6 に示す。供試合金では、安定した表面を示しているが、比較合金のCM186LCと第3世代SC合金表面は大きく荒れ、厚く腐食生成物が形成され、供試材に比べ高温耐食性が悪いことがわかる。一方、質量減少を示した14%CrCC材表面は大きな荒れは認められないが、HおよびIの比較材に比べ、スケール剥離が進んでいることがわかる。

3.5 酸化試験

1193Kの酸化試験による質量変化を Fig. 7 に示す。1193Kの酸化試験結果では、H, I, Jの3合金と比較合金の第3世代SC合金および14%CrCC合金を除いて、いずれの供試合金の質量変化も約+1mg/cm²程度であり差はほとんど

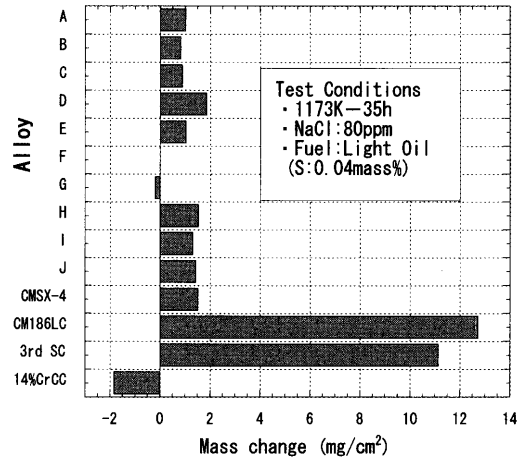


Fig. 5. Results of burner rig tests.

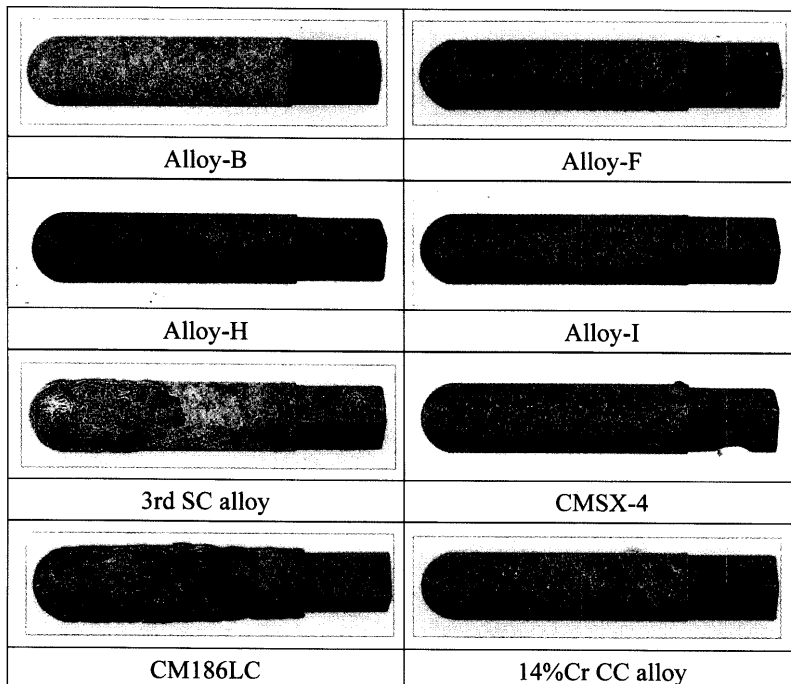


Fig. 6. Overview of test specimens after the burner rig tests.

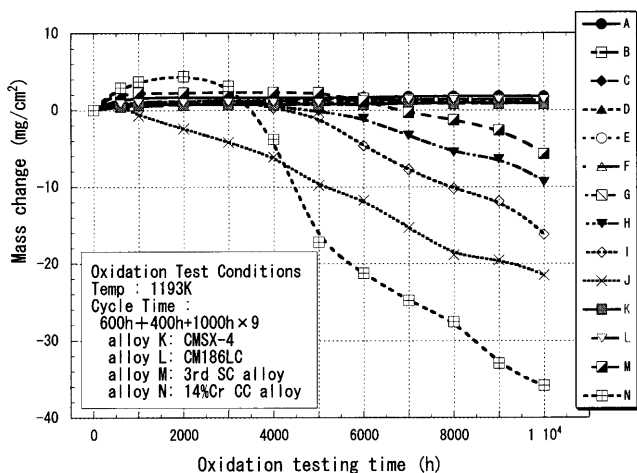


Fig. 7. Results of oxidation tests at 1193K.

どなく、1万時間に渡る長期試験においても全般的に非常に良好な耐酸化性を示している。これに対し比較材Nの14%CrCC合金では1万時間で -35 mg/cm^2 と大きな質量減少を示している。また、Mの第3世代SC合金も約5,000時間を過ぎた頃から質量減少が始まり、1万時間後には約 -6 mg/cm^2 の酸化減量を示している。

1313K, 1373Kにおける連続および繰返し酸化試験の結果をそれぞれ Fig. 8 および Fig. 9 に示す。これらの酸化試験では、Fig. 7 の連続酸化試験結果と異なり、供試合金によって質量減少量に大きな違いが認められ、その結果は大きく2つのグループに分けられる。すなわち、A~FのMo無添加合金群とG~HのMo含有合金群である。1313Kおよび1373Kのいずれの試験温度においても、Mo無添加合金はMo含有合金に比べて質量減少量が小さく、耐酸化性に優れることがわかる。一方、比較合金であるKのCMSX-4とLのCM186LC合金でも質量減少量が小さく、優れた耐酸化性を示している。

一般に温度が高くなれば酸化が加速され、酸化皮膜が厚くなると皮膜の剥離・脱落、酸化皮膜の成長が繰り返され、それに伴い重量減少が生じるが、本検討合金の中でB材及びD材は酸化初期にわずかな重量増加が見られるものの、その後重量変化はほとんど見られない。

Table 1 に示すようにA~FのMo無添加合金の組成はTi, CoおよびAl量がほぼ等しく、きわめて類似しているにも拘わらず、1313Kおよび1373Kにおける酸化試験では、B材及びD材だけが質量減少を生じず、極めて優れた耐酸化特性を有している。このようなわずかな組成の違いで耐酸化性が大幅に異なる理由は不明であり、今後、この原因説明が耐酸化特性の更なる向上のために必要である。

3.6 実機モデル動翼の鋳造

Reは偏析係数が1より大きいことから、Reを多く含む第3世代単結晶合金では、ガスタービン動翼の形状に単結晶鋳造することがより難しくなると予想される。そこで、本供試材のF材を用いて25MW級ガスタービンの第一

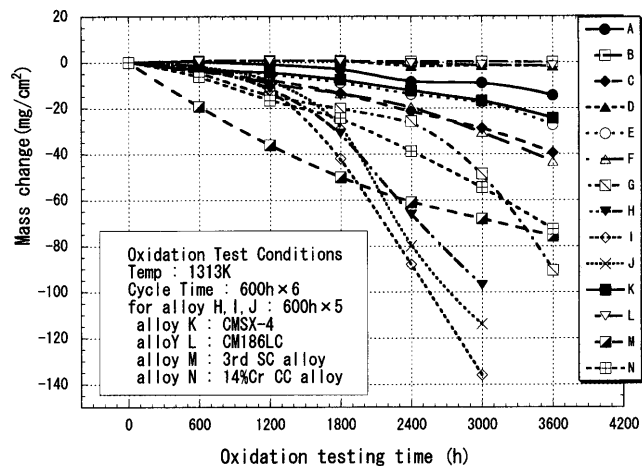


Fig. 8. Results of oxidation tests at 1313K.

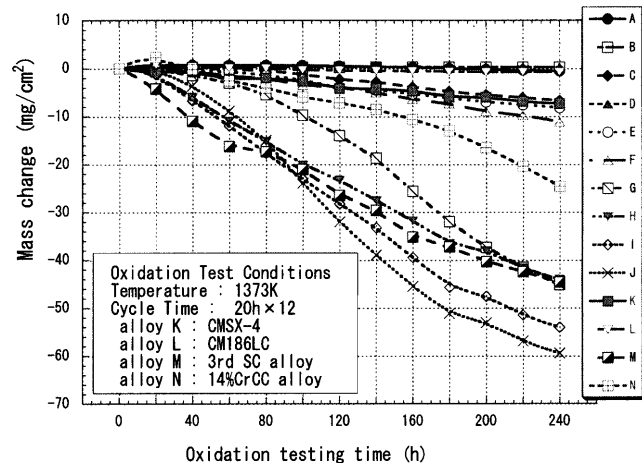


Fig. 9. Results of oxidation tests at 1373K.

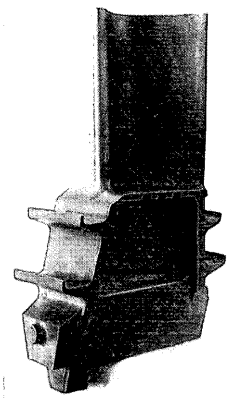


Fig. 10. Overview of the single-crystal model bucket (length: 170 mm).

動翼のモデル型を作製して、その鋳造性の確認を行った。その結果、鋳造条件を最適化することにより長さ170mmのモデル翼を単結晶鋳造することができた。Fig.10に鋳造した動翼の外観写真を示す。鋳造した動翼にTable 2の熱処理を行い、動翼のダブティル部から切出した試験片のミクロ組織観察結果をFig.11に示す。その組織は、 γ' 相は丸棒試験片よりやや大きい、均一な $\gamma+\gamma'$ 相から成ってい

る。動翼の γ' 相がやや大きくなったのは、動翼が肉厚のため溶体化熱処理後の冷却速度が棒試験片より遅くなったためである。A~EのMoを含まない合金では、 γ' 相がFより大きいにも係らずクリープ強度が高いことから、動翼の γ' 相はやや大きいものの、クリープ強度の低下は無いものと考えられる。

4. 考察

4.1 クリープ強度

ニッケル基超合金では、 γ' 相体積率を増加させるとともに、Mo, W, Re および Ta といった耐火金属元素の含有量を増加させて、強度特性の向上が図られてきた。実際、第三世代合金では、Mo+W+Re量は10%以上におよぶ。また、高温クリープ強度の向上には、格子ミスフィットを-0.20%程度を限度として負の値とすることが有効とされ⁹⁾、この考えに沿った合金開発も行われている^{2,10-12)}。本研究で用いた供試合金は、d電子合金設計法に基づいて設計された基本合金組成のうち、Cr, Mo, Ta, W および Re量の最適化を行うために、これらの元素量をわずかに変動させた合金である。したがって、それらのクリープ破断寿命にRe単独のクリープ強化効果は認められるものの、合金間で大きな差は認められない。Fig.12にクリープ破断材

のマイクロ組織を示す。観察位置は破断部から10mm以上離れ、破断時の局部変形を受けていないと考えられる位置である。1123K-441MPaの条件では合金BとH、1313K-137MPaの条件では合金Hに明瞭なラフトが形成されているが、他の合金のラフトは、崩れた形状となっている。従来、単結晶合金では幅の狭いきれいなラフトが形成されるほどクリープ強度は向上すると言われているが、今回検討した6種類の合金の結果を見る限りにおいては、クリープ破断強度はほぼ同じ程度であることから、幅の狭いきれいなラフトの形成が、必ずしもクリープ破断強度の向上に関連しないことがわかる。更に、今回の検討結果から、Fig. 4のG~J合金のクリープ破断試験結果に見られるように、高温クリープ強度の向上に効果が大きいと考えられていたMoは、必ずしも必要でないことが明らかとなったことである。この知見は、後述するようにクリープ強度と耐高温酸化性を両立させる上で重要である。

供試材の中でクリープ強度、高温耐食性、高温耐酸化性の優れたB材のクリープ破断強度をラーソンミラーパラメータを用いて、比較材とともにFig.13に示す。この図より、第二世代の単結晶合金より約20K、耐用温度が向上していることがわかる。

4.2 高温酸化

酸化機構については、既に著者等はTiN, TiO₂, AlN, Al₂O₃の生成から論じており¹³⁾、緻密なAl₂O₃の酸化被膜が酸化初期に形成されることが重要であることを指摘している¹³⁾。その場合、Tiの含有比率が高くTiO₂の酸化被膜が最初に生成された場合、TiO₂とAl₂O₃の緻密な酸化被膜は双方共に生成されず、良好な耐酸化特性を保つにはTi/Alの比が重要な意味を持つことを示している。今回の供試材では、Ti/Alの比は各組成についてほぼ等しく保たれており、この観点からはどの供試材についても耐酸化性はほぼ同じと予測される。しかしながら、耐酸化性を劣化させるRe^{4,5)}を3.6~5.4%の範囲で含むために、酸化試験結果は合金間で大幅に異なっており、Ti/Al量の比を適正に

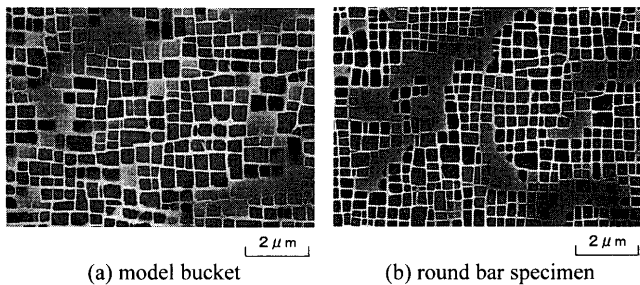


Fig. 11. SEM micrographs showing the γ/γ' microstructure of the model bucket and round bar specimen after aging.

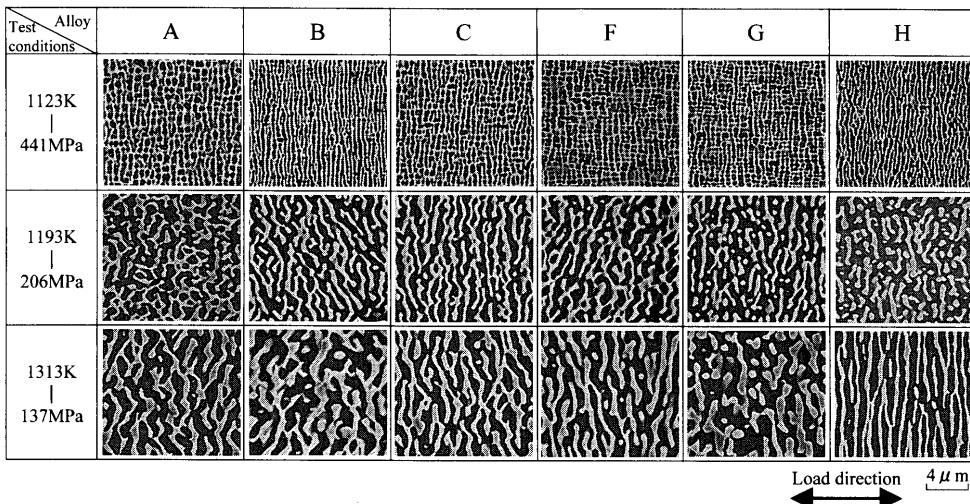


Fig. 12. SEM micrographs of the experimental alloys after the creep test.

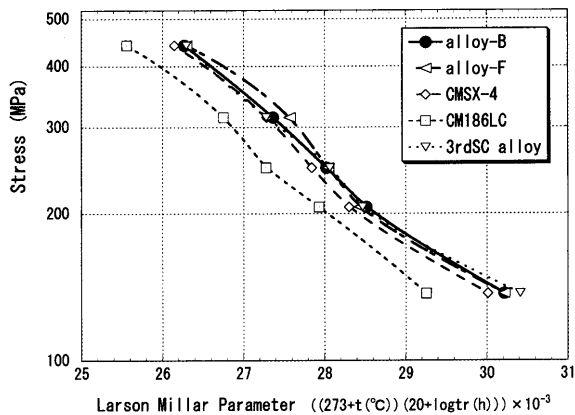


Fig. 13. Creep rupture strengths of alloy-B, alloy-F and the reference alloys.

保った上に Mo, Cr, W および Re の組成の比率を最適に調整することが重要であることがわかる。

Fig. 7 に示すように、1193Kにおける1万時間の長時間酸化試験で、質量減少を示しているのはMoを含有する供試材だけである。特に、J材が1万時間で -22 mg/cm^2 と大きな質量減少を示すのはMoが1.4%、Reが5.4%と最も多く、Alが5.1%と最も少ないためと考えられる。IおよびH材についてはほぼ4000時間から質量減少が始まり、1万時間後にはそれぞれ -17.1 mg/cm^2 、 -9.0 mg/cm^2 と大きな酸化減量がみられる。これは、これらの供試材は各々、Moを0.6%および0.8%、Reを5.4%および5.2%と多く含有していることによると考えられる。さらに、I材はAlが5.3%と少ないことも大きな酸化減量に影響しているものと考えられる。一方、比較材の14% CrCC合金が大きな質量変化を示している原因は Cr_2O_3 の酸化皮膜が多量に形成され、それらが剥離するためと考えられる¹⁴⁾。

Moは単体元素としては高温で酸化しやすく、揮発性の MoO_3 形成することが知られている。連続酸化試験結果のFig. 8とFig. 9において、供試合金の傾向が2つに分かれ、Mo無添加合金とMo含有合金では大きく異なり、耐火金属元素量に依らず、いずれのMo無添加合金もMo含有合金に比べ耐酸化性が良好であった。この結果は、Moが極めて酸化しやすいという上述の事実と一致している。Moを含まない供試材の中で最も耐酸化性に優れたB合金と、耐酸化性の比較的悪いF合金の酸化スケールの断面SEM組織およびEDX分析結果をFig.14に示す。これら2合金の組成の主な違いはCrとWだけであるが、酸化スケールの形態は大幅に異なっており、F合金では母材に一番近い内側のスケールの Al_2O_3 被膜がかなり乱れた形状で、酸化が母合金内部に進行していることが観察される。一方、B合金の場合には、母材に一番近い内側のスケールの Al_2O_3 被膜が緻密に整然と生成していることが観察でき、これが酸化進行への防御膜として作用し、耐酸化性を向上させていることが理解できる。A~Fの6種供試材についてはTi, CoおよびAlがほぼ同一組成となっており、酸化被膜の差に

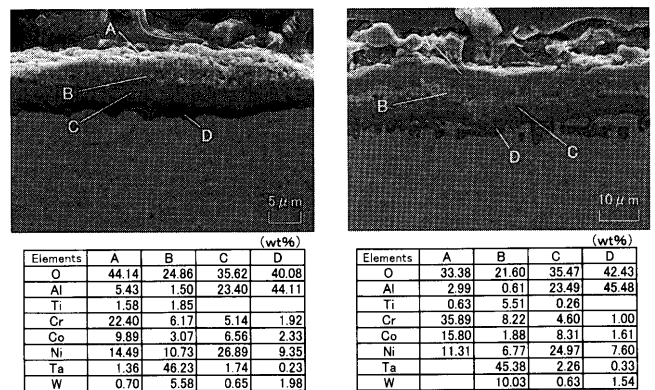


Fig. 14. SEM micrographs and semi-quantitative EDX analyses of surface scale taken from the cross section of alloy-B and alloy-F after the oxidation test (1313K-3600 h)

よる耐酸化性の違いはCr, Ta, W および Re 量の差によって生じていることが理解できる。これらのうち、B材からC材へはRe元素のみの0.8%の減少、D材からE材へはCr元素の1.5%の増加、W元素の0.5%低減だけの組成変化であるが両方とも耐酸化特性が劣化していることについては、現段階では不明である。耐酸化性を劣化させる元素の含有量を低減しているにも関わらず、合金の耐酸化性がさらに劣化することは、これらの元素の酸化過程における相互作用も考える必要があると思われる。

一方、比較材であるCMSX4とCM186LCは、質量減少量が少なく高温耐酸化性に優れている。著者らの検討結果ではReを3.0%以下とすれば、高温耐酸化性はほとんど問題無いレベルになることが確認されている。CMSX4とCM186LCが高温耐酸化特性に最も優れているのは、Reが3.0%と少なく、Al量が5.6%、5.7%と非常に多いためと考えられる。更にCM186LC合金は、一方向凝固合金であるため、他の単結晶合金とことなり、Hfを1.4%と多量に含んでいることも、酸化皮膜の剥離を抑制し高温耐酸化性を向上させる要因になっているものと考えられる。

4.3 高温腐食

耐高温腐食性については、Moの有無にかかわらず供試合金はいずれも耐高温腐食性にすぐれた比較合金のCMSX-4と同程度である。高温腐食部分の断面組織の代表例として、F合金とB合金におけるSEM組織とEDXによる分析結果をFig.15に示す。各々の材料について腐食損傷が著しい部分と腐食が少ない部分の断面写真を示している。F材の質量変化が0mgであるのは酸化スケールの剥離がやや進んだためであるが基本的には両合金間で差は無く、両合金共に優れた高温耐食性を示すことが理解できる。著者らは高温腐食における硫化の重要性を指摘している¹³⁾。すなわち、高温腐食の過程は最初に硫化物が生成され、ついで酸化物が生成されてこれが繰り返され進行するため、硫化現象を何らかの方法により抑制することができ

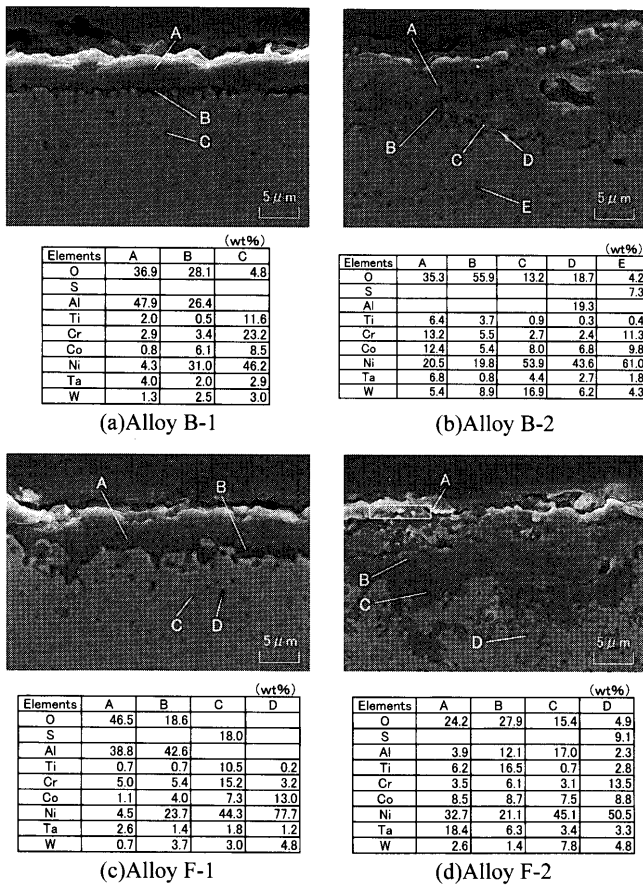


Fig. 15. SEM micrographs and semi-quantitative EDX analyses of surface scale taken from the cross section of alloy-B and alloy-F after the burner rig test.

れば腐食を抑制できると考えられる。たとえば、Tiをある程度含有する材料では、表面にTiO₂が形成された場合、Cr₂O₃の解離圧がTiO₂より高いため、TiO₂の下層にCr₂O₃が生成されず、それによりCrS相が酸化被膜の下に比較的安定に保持され、その結果、母合金の硫化現象が抑制されると考えられる。EDX分析結果をみると、腐食層の内部でSが検出された部分では、Crの濃度が母材濃度より著しく高くなっており、今回の供試材はCrが4~6%と少ない材料であるが、Cr量の高い合金と同様にCrS相が形成されている。

本研究の結果から、クリープ強度、耐高温酸化性、耐高温腐食性、铸造性にバランスのとれたNi基単結晶超合金が提案できた。特に、Mo無添加として、他の耐火金属元素量を調整することは、これら各特性のバランスを考える上で、重要な要因となることが明らかとなった。

5. 結言

1500°C級を超える高温・高効率ガスタービンの動翼材料開発を目標として、4~5% ReのNi基単結晶合金10種類について引張特性、クリープ特性、高温耐食性、耐酸化性、動翼铸造性を調べた。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 供試合金は引張特性、クリープ特性、高温耐食性に優れており、従来クリープ強度の向上に有効と考えられていたMoは、必ずしも必要ないことがわかった。中でも一連の供試合金組成中 Cr6%, W5.5%, Re4.4%のB合金は耐酸化特性が著しく優れており、CMSX-4より約20K高い耐高温耐熱特性を有していた。またいずれの合金も長時間クリープ破断試験後の試験片に脆化相は観察されず、長時間組織安定性にも優れていた。

(2) Moを含まない合金はMo添加合金に比べ、いずれも耐高温酸化性が良好である。さらにCr, W, Re, Taの耐火金属元素量のバランスを最適にすることにより、Reを4%以上含む合金においても耐酸化特性を大幅に向上できることがわかった。

(3) Moを含まない供試合金中 Cr5%, W6.4%, Re4.4%のF材を用いて、25MW級のガスタービンの第一段動翼を単結晶铸造し、Mo無添加でも単結晶铸造性に問題ない事を確認した。

(4) 動翼材料として必要な各種特性のバランスに優れた単結晶超合金を設計する上で、Mo無添加とすることが有力な要因であることがわかった。特にB合金はクリープ特性、高温耐食性、耐酸化性、铸造性の全ての特性に優れており、1500°C級を超える高温・高効率ガスタービンの動翼材料として最も有望と考えられる。

文 献

- 1) G.L.Erickson: Superalloys 1996, ed. by R.D.Kissinger *et al.*, TMS, Warrendale, PA, (1996), 45.
- 2) T.Hino, Y.Yoshioka, Y.Koizumi, T.Kobayashi and H.Harada: Materials for Advanced Power Engineering 2002, ed. by J.Lecomte-Beckers *et al.*, Forschungszentrum Julich GmbH, Julich, Germany, (2002), 303.
- 3) W.S.Walston, J.C.Schaeffer and W.H.Murphy: Superalloys 1996, ed. by R.D.Kissinger *et al.*, TMS, Warrendale, PA, (1996), 9.
- 4) Md.Moniruzzaman, Y.Murata, M.Morinaga, N.Aoki, T.Hayashida and R.Hashizume: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 1018.
- 5) Md.Moniruzzaman, M.Maeda, Y.Murata and M.Morinaga: *ISIJ Int.*, **43** (2002), 386.
- 6) A.Yoshinari, R.Hashizume, Y.Murata and M.Morinaga: Proc. 8th Int. Gas. Turbine Conf. 2003 Tokyo (IGTC2003), ed. by T.Watanabe, Gas Turbine Society of Japan, Tokyo, (2003), TS-126, (Book of abstract 25).
- 7) M.Morinaga, N.Yukawa and H.Adachi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53** (1984), 653.
- 8) K.Matsugi, Y.Murata, M.Morinaga and N.Yukawa: Superalloys 1992, ed. by S.D.Antolovich *et al.*, Warrendale, PA, (1992), 307.
- 9) H.Harada: Private communication.
- 10) T.Hino, Y.Yoshida, K.Yutaka, K.Toshiharu and H.Harada: Proc. 8th Int. Gas. Turbine Conf. 2003 Tokyo (IGTC2003), ed. by T.Watanabe, Gas Turbine Society of Japan, Tokyo, (2003), TS-123, (Book of abstract 23).
- 11) Y.Aoki, M.Arai, K.Chikugo, Y.Koizumi and H.Harada: Proc. 8th Int. Gas Turbine Conf. 2003 Tokyo (IGTC2003), ed. by T.Watanabe, Gas Turbine Society of Japan, Tokyo, (2003), TS-118, (Book of abstract 26).
- 12) Y.Koizumi, T.Kobayashi, T.Yokokawa, H.Harada, Y.Aoki and M.Arai: Proc. 8th Int. Gas. Turbine. Conf. 2003 Tokyo (IGTC2003), ed. by T.Watanabe, Gas Turbine Society of Japan, Tokyo, (2003), TS-119, (Book of abstract 27).
- 13) Y.Murata, R.Hashizume, A.Yoshinari, N.Aoki, M.Morinaga and Y.Fukui: Superalloys 2000, ed. by T.M.Pollock *et al.*, Warrendale, PA, (2000), 285.
- 14) K.P.Lillerud and P.Kofstad: *Oxid. Met.*, **17** (1982), 127.