

© 1991 ISIJ

/////////
技術報告
 ///////////

Ni 基単結晶超耐熱合金の開発

大 野 丈 博*・渡 辺 力 蔵*

Development of a Nickel-base Single Crystal Superalloy

Takehiro OHNO and Rikizo WATANABE

Synopsis :

In order to improve oxidation resistance and creep-rupture strength of SC-83, a single crystal superalloy for gas-turbine blades, which has been developed by an alloy-designing method and possesses much higher temperature capability than conventional single crystal alloys, the effects of the addition of Hf and Co and the increase of "Solubility Index" were investigated.

The optimum solubility index value was 1.5 and the addition of small amounts of Hf and Co increased oxidation resistance greatly and creep rupture strength slightly.

The finally developed alloy SC-83K which contains 0.1% Hf and 1% Co has much higher creep rupture strength than conventional alloys as well as good structural stability and oxidation resistance.

Key words : superalloy ; alloying element ; creep rupture ; single crystal ; nickel-base alloy ; oxidation resistance.

1. 緒 言

ガスタービンの性能を向上させるためにはタービン入口温度を高めることが有効であるが、その限界はタービンブレードの耐用温度に大きく依存するので、耐用温度の高いタービンブレード材料の開発が望まれている。航空機用ガスタービンブレードには現在 γ' 析出強化型 Ni 基超耐熱合金の一方向凝固柱状晶ブレードが主に用いられているが、さらに耐用温度が高い単結晶ブレードが次期の主流になると考えられている¹⁾。

柱状晶ブレードは金属の高温での破壊が一般に結晶粒界で起こることに着目し応力に垂直な方向の結晶粒界をなくしたものであり、また単結晶ブレードは結晶粒界を全くなくしたものである。さらに単結晶合金の特徴は柱状晶合金に必要とされる C, B, Zr 等の粒界強化元素を除去して初期溶融温度を高めたことである。これによって高温で固溶化処理を行い、凝固時に存在する粗大な共晶 γ' 相を固溶させることが可能になり、その後微細 γ' として析出させることによりクリープ破断強度の向上が図られる。

このように単結晶ブレードは現在実用的に最も耐用温度が高いため、単結晶ブレード専用の合金開発および熱処理等の研究が盛んに行われている。著者らは合金設計

法を用いてクリープ破断強度、組織安定性に及ぼす種々のパラメーターの分布を計算した結果、Ni-Cr-Al-W-Ta-Mo 系で従来合金より Mo を多く含み、W, Ta 量がほぼ等量である組成が有望であることを見だし、高温でのクリープ破断強度の優れた単結晶合金、SC-83 を開発した²⁾。

本研究においては、SC-83 をもとにさらに耐酸化性、クリープ破断強度の向上を目的として Hf, Co の添加、固溶指数の増加等について検討した。Hf は多量に添加すると合金の融点を低下させるため熱処理 Window[†] を狭くするが、微量添加により耐酸化性の向上あるいはクリープ破断強度の向上が期待できる。また Co は主に Ni と置換するが、合金設計上はその影響が明確に現れないために実験的に検討したものである。固溶指数 (Solubility Index, S. I. と略す) は合金設計における組織要因パラメーターの一つである^{†2)}。固溶指数は、異相

[†] 適正固溶化処理温度範囲のことで初期溶融温度と共晶 γ' 固溶温度の差であらわされる。

^{†2)} 固溶指数 (S. I.) は次式で定義される。

$$S. I. = \sum (Y_i / Y_{Li}) \quad (1)$$

ここで Y_i は元素 i の γ' 中濃度 (mol%)、 Y_{Li} は元素 i 単独の、単純 γ' (Ni₃Al) への固溶限 (mol%) を示す。ただし i は Cr を含めて γ' の Al 側へ置換しうるすべての元素である。S. I. は単純には 1 が固溶限界を示す指数であるが、実際には数種の示素を添加した場合各元素の相互作用により固溶限がふくらむため、1 以上としても固溶範囲があることがわかっている。

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 9 月 3 日受付 (Received Sep. 3, 1990)

* 日立金属(株)安来工場冶金研究所 工博 (Metallurgical Research Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd., 2107-2 Yasugi-cho Yasugi 692)

Table 1. Chemical compositions and solution treatment temperatures of experimental alloys.

Alloy No.	Heat No.	S. I.	Chemical composition (mass%)														S. T. Temp. (°C)
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Al	Ta	Fe	Hf	Co	
SC-83	RV795	1.50	0.001	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal.	6.55	7.08	4.38	5.20	7.49	0.05	—	—	1330
SC-83A	RV416	1.60	0.002	0.03	<0.01	0.001	0.001	Bal.	6.39	7.53	4.51	4.68	7.87	0.03	—	—	1330
SC-83D	RV984	1.55	0.001	0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal.	6.52	7.48	4.42	4.80	7.46	0.06	0.11	—	1320
SC-83E	RV985	1.55	0.001	0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal.	6.27	7.48	4.40	4.87	7.52	0.05	0.10	0.95	1320
SC-83F	RV986	1.55	0.003	0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal.	6.27	7.43	4.42	4.83	7.32	0.06	0.21	0.96	1310
SC-83G	RV987	1.55	0.002	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal.	6.20	7.43	4.39	4.84	7.59	0.05	0.10	2.02	1320
SC-83C	RV601	1.50	0.002	0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal.	6.15	7.30	4.32	4.94	7.25	0.06	—	5.48	1330

が析出しない範囲で高い方がクリープ強度が増加すると考えられるので、SC-83 よりさらに固溶指数を高めて検討した。また最終的に開発した合金 (SC-83K) については詳細に特性を調べた。

2. 実験方法

試料の化学成分は後述する。単結晶試料は成分を調整したメルティングストックを再溶解して作製した。メルティングストックは SC-83 の改良実験用には真空中で溶解した 10 kg のもの、最終開発合金 (SC-83K) の評価には真空中で溶解した 150 kg のものを用いた。また比較に用いた既存の単結晶合金の評価には市販のメルティングストックを使用した。

単結晶試料は直径 15 mm、長さ 100 mm の丸棒試料を鋳型引出し式一方向凝固法により作製した。鋳型の引出速度は 200 mm/h とした。試料の結晶方位はセレクトラ法 (制限回路法) により <001> 近辺に制御し、<001> より 15°C 以内のものを供試材とした。試料の結晶方位は背面ウラエ法により測定した。

固溶化処理温度は、熱処理 Window 測定結果をもとに決定した。熱処理 Window は、示差熱分析による融点測定後に、固相線より下の数温度を選んでその温度で 2 h 加熱し、ミクロ組織を観察して測定した。試料の熱処理は、決定温度 × 4 h、空冷の固溶化処理を行った後、1080°C × 5 h、空冷 + 870°C × 20 h、空冷の時効処理を行った。この時効処理温度は実用的な観点から、実際にブレードとして使用される場合の表面コーティングの際受ける最も一般的な熱履歴に近い条件として選んだものである。ただし、既存合金についてはその合金に通常適用される熱処理を行った。各試験片は熱処理後の試料から機械加工により作製した。

クリープ破断および引張試験片は平行部の直径を 6 mm とし、伸び測定の標点距離を 24 mm とした。クリープ破断試験は主として温度 1040°C、応力 137 MPa の条件で行った。低サイクル疲労試験は、平行部の直径 5 mm、標点距離 15 mm の試験片を用いて、試験温度 850°C、歪み速度 0.2%/s の条件で両振り対称三角波に

よる歪み制御により行った。

耐酸化試験は、10 mm φ × 20 mm の試験片を用いて 1100°C で 16 h の加熱を 10 回繰り返し、各回ごとの酸化減量を測定した。耐食試験は 10 mm φ × 3 mm の試験片に Na₂SO₄ 75% + NaCl 25% の灰分を 20 mg/cm² となるよう塗布し、これを 900°C で 3 h 加熱後、スケールを落として腐食減量を測定した。

また長時間加熱後の特性の安定性を調べるために、650, 750, 850°C の各温度で 200, 500, 1000 h 加熱した後にミクロ組織の観察および同温度で引張試験を行った。

3. SC-83 の改良実験結果

3.1 試料

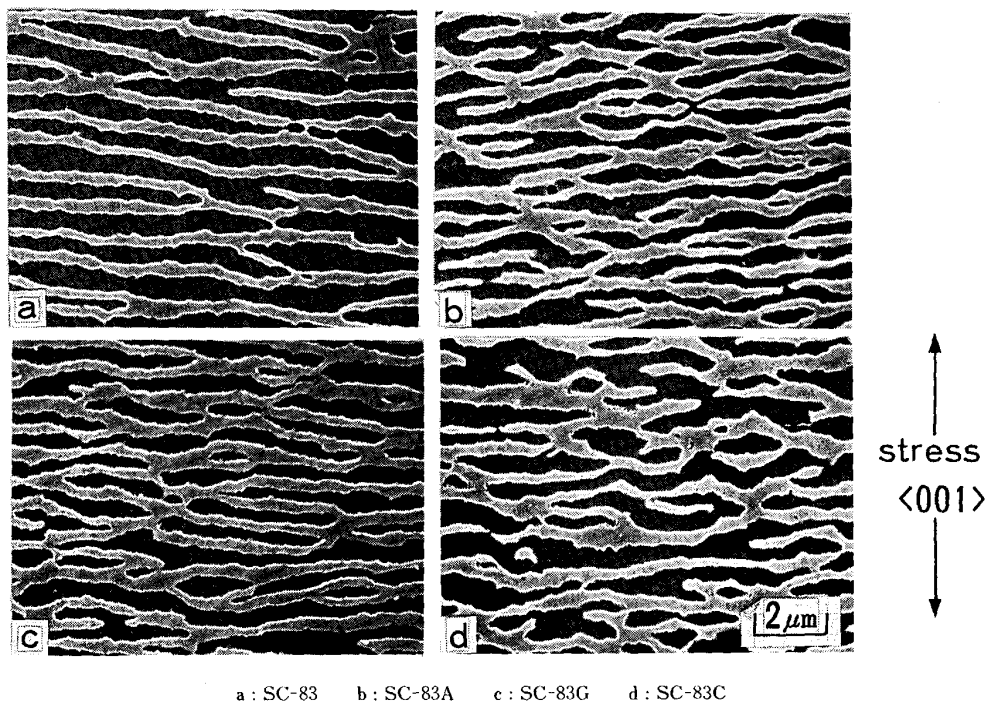
Table 1 に検討した試料の化学成分および固溶化処理温度を示す。SC-83 は前報²⁾で開発した合金であり、本実験のベース成分としたものである。SC-83A は SC-83 の固溶指数を 1.60 まで高めた合金、SC-83D ~ SC-83G は固溶指数を 1.55 とし Hf, Co を添加した合金、SC-83C は固溶指数を 1.5 とし Co を 5.5% 添加した合金である。

3.2 クリープ破断特性

1040°C-137 MPa におけるクリープ破断寿命を Fig. 1 に示す。固溶指数が 1.6 である SC-83A のクリープ破断寿命は SC-83 と同等あるいはそれ以下であり、固溶指数増加の効果は見られなかった。また SC-83 に Hf, Co を少量添加した SC-83D ~ SC-83G のクリープ破断寿命は SC-83 と同等あるいはそれ以上であった。一方 Co を約 5.5% 添加した SC-83C の破断寿命は SC-83 よりやや低下した。

クリープ破断後の SEM 組織観察の結果の一例を Photo. 1 に示す。いずれの合金も規則的な Raft 組織¹³⁾を示しており、有害相の析出は特に見られなかった。異相の析出がないにもかかわらず固溶指数を増加してもクリープ破断強度が向上しない原因については詳細に検討

¹³⁾ クリープ中に γ' が変形し、応力軸に垂直な方向に板状に連なった組織。



a: SC-83 b: SC-83A c: SC-83G d: SC-83C
Photo. 1. SEM micrographs of creep-ruptured test pieces.

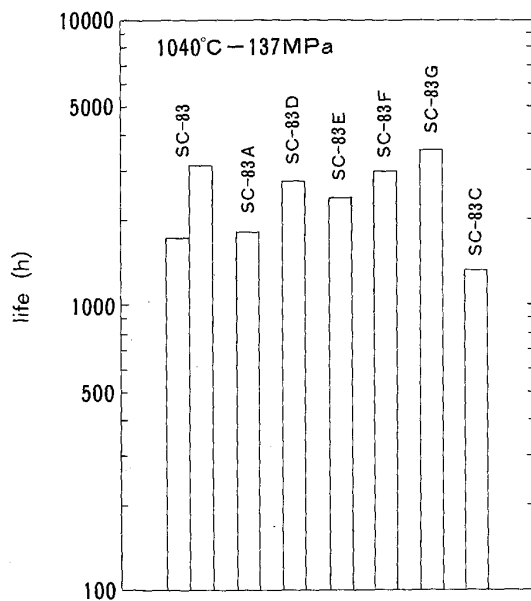


Fig. 1. Creep-rupture lives of experimental alloys at 1040°C-137 MPa.

していないが、 γ' 量等の組織要因パラメーターの実際の値が固溶指数を増加することにより、計算値よりややずれている可能性が考えられる。

3.3 耐酸化性

Fig. 2 に耐酸化試験の結果を示す。固溶指数を増加した SC-83A の耐酸化性は SC-83 より大きく低下した。一方、少量の Hf を添加した合金の耐酸化性は大幅に向

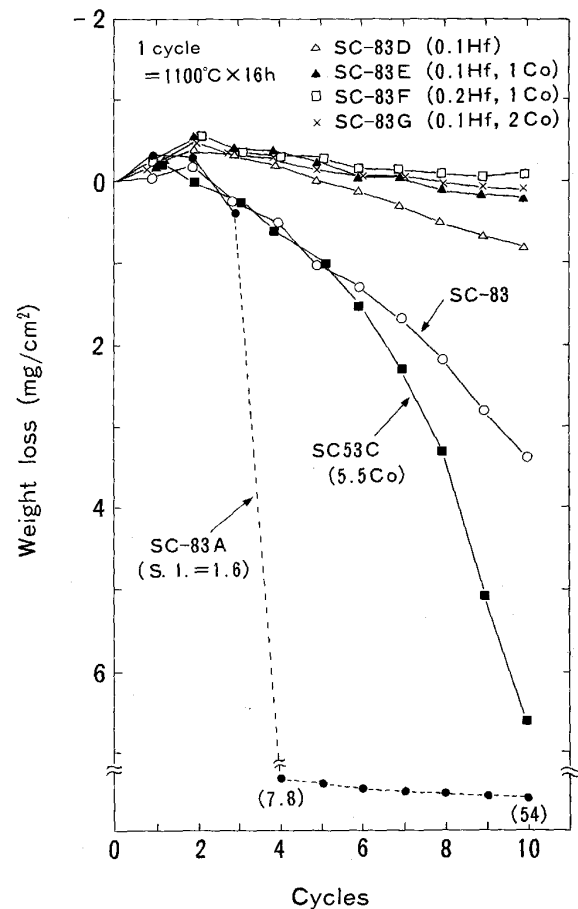


Fig. 2. Oxidation resistance of experimental alloys.

上しており少量の Hf の添加は耐酸化性向上の効果が大きいことがわかる。一方 Co は、2% 程度までは Hf 添加のもとで耐酸化性をやや向上させるが、5.5% 程度添加すると Hf が存在しない場合かえって耐酸化性を低下させることが認められた。

3.4 開発合金の選定

以上の結果、固溶指数は 1.6 まで増加しても有害相の析出はみられず組織的に安定であるが、耐酸化性が大きく低下すること、およびクリープ破断強度はやや低下する傾向があることがわかった。従って固溶指数は SC-83 で用いた 1.5 が最適と考えられる。また、少量の Hf、Co の添加は耐酸化性を大きく向上させ、クリープ破断強度もやや増加させる傾向がある。ただし Co は添加量が多い場合、耐酸化性、クリープ破断強度ともに低下することが認められた。

これらの結果を基に SC-83 に 0.1% Hf および 1% Co

を添加し、固溶指数を 1.5 とした合金を最終的に開発合金に選定し合金名を SC-83K とした。SC-83K の公称化学組成を Table 2 に示す。

4. 開発合金 SC-83K の特性

以下では SC-83K の特性を既存合金と比較して示す。Table 3 に用いた SC-83K および比較用既存合金の化学成分を、Table 4 に各合金の熱処理条件を示す。一部の既存合金については文献値を引用して比較に用いた。

4.1 クリープ破断強度

SC-83K のクリープ破断強度を Fig. 3, Fig. 4 および Table 5 に示す。SC-83K は既存合金と比較して特に高温側でのクリープ強度が非常に高いことが特徴であり耐温度は既存合金より大きく向上している。

Table 4. Heat treatment conditions of SC-83K and conventional superalloys.

Alloy (Heat No.)	Solution treatment	Aging treatment
SC-83K (Y0580)	1320°C×4 h, AC	1080°C×5 h, AC+870°C×20 h, AC
NASAIR100	1320°C×4 h, AC	980°C×5 h, AC+870°C×20 h, AC
CMSX-2	1316°C×4 h, AC	980°C×5 h, AC+870°C×20 h, AC
CMSX-3	1302°C×4 h, AC	980°C×5 h, AC+870°C×20 h, AC
CMSX-4	1290°C×8 h, AC	980°C×5 h, AC+870°C×20 h, AC

Table 2. Nominal chemical composition of SC-83K.

Cr	Al	W	Ta	Mo	Hf	Co	Ni
6.4	5.1	7.3	7.3	4.3	0.1	1.0	Bal.

Table 3. Chemical compositions of SC-83K and conventional single crystal superalloys (mass%).

Alloy (Heat No.)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Co	Al	Ti	Ta	Hf	Re
SC-83K (Y0580)	0.002	<0.01	<0.01	0.002	0.001	Bal.	6.23	7.44	4.34	0.98	5.06	—	7.35	0.08	—
NASAIR100	0.002	0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal.	9.11	10.47	1.01	—	5.98	1.21	3.37	—	—
CMSX-2	0.004	0.02	<0.01	0.001	0.002	Bal.	7.73	8.18	0.59	4.58	6.04	1.04	6.15	—	—
CMSX-3	0.003	<0.01	<0.01	0.001	0.001	Bal.	7.51	7.78	0.58	4.68	5.95	1.02	5.95	0.10	—
CMSX-4	0.003	0.03	<0.01	0.001	0.001	Bal.	6.21	5.98	0.60	9.65	5.58	1.01	6.61	0.08	2.90

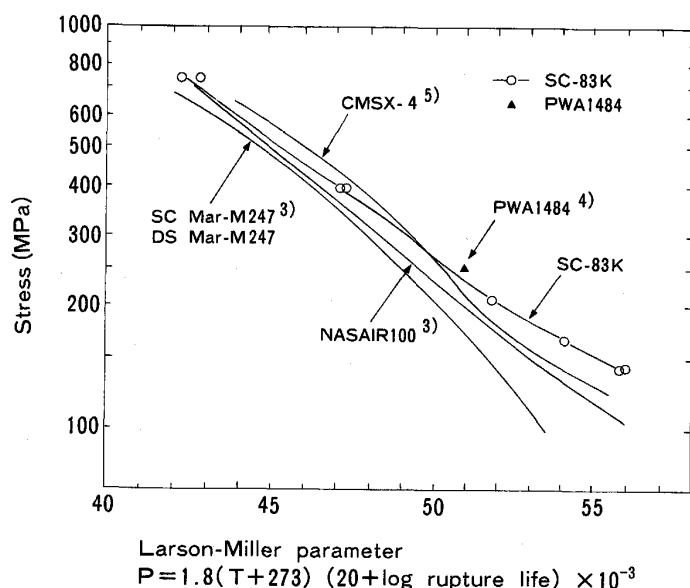


Fig. 3. Larson-Miller parameter curves of some single crystal and columnar-grained superalloys.

4.2 引張特性

SC-83K の引張特性を Fig. 5 に示す。引張強度は 700~750°C でピークを示し、また延性は 650~700°C

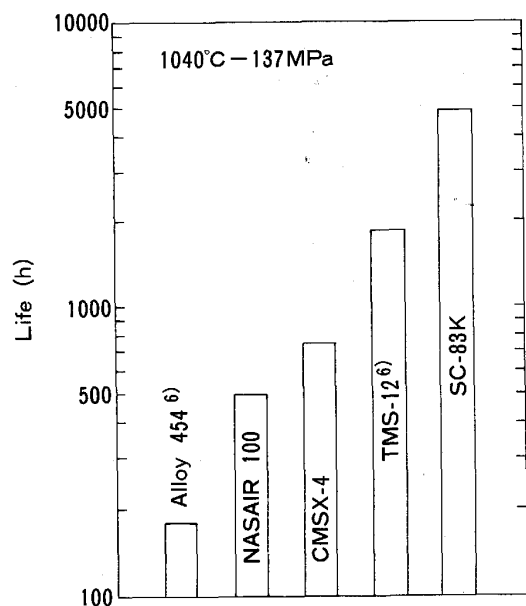


Fig. 4. Creep-rupture lives of some single crystal superalloys at 1040°C-137 MPa.

Table 5. Temperature capability for 1000 h creep-rupture life of single crystal superalloys.

Alloy	Stress (MPa)	
	172	137
SC-83K	1020°C	1070°C
TMS-12 ⁷⁾	—	1050°C
CMSX-3	980°C	1020°C
NASAIR100	980°C	1020°C

付近で低下する。これらの挙動は既存合金⁸⁾とはほぼ同様である。

4.3 低サイクル疲労強度

SC-83K の低サイクル疲労強度を Fig. 6 に示す。疲労強度は一般に普通鑄造材、柱状晶材、単結晶材の順に高くなるが⁸⁾、SC-83K は低歪み側での疲労強度が既存単結晶合金よりやや高い傾向がみられた。

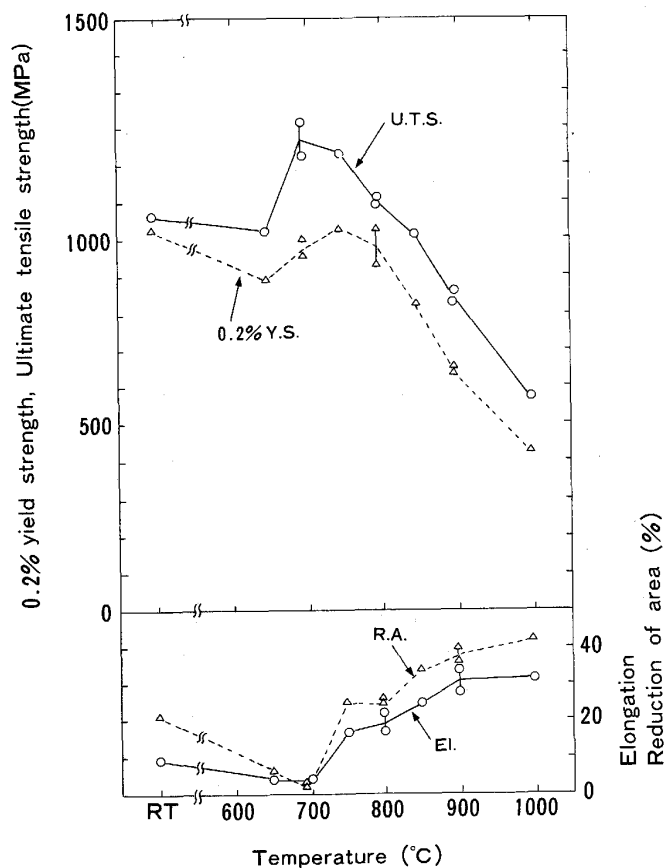


Fig. 5. Tensile properties of SC-83 K.

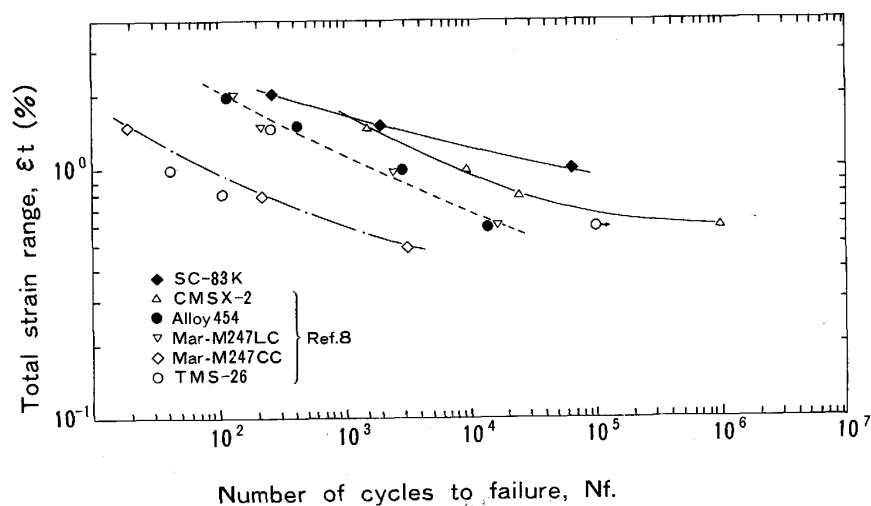
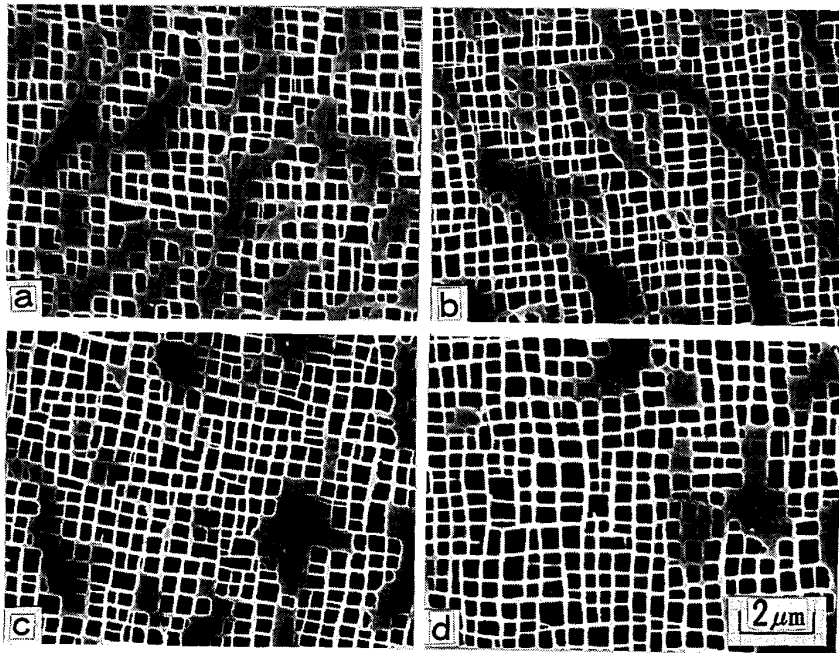


Fig. 6. Low cycle fatigue strength of SC-83 K.



a : As heat-treated b : 650°C×1000 h
c : 750°C×1000 h d : 850°C×1000 h

Photo. 2. SEM micrographs of SC-83 K as heat-treated and after held at various temperatures for 1000 h.

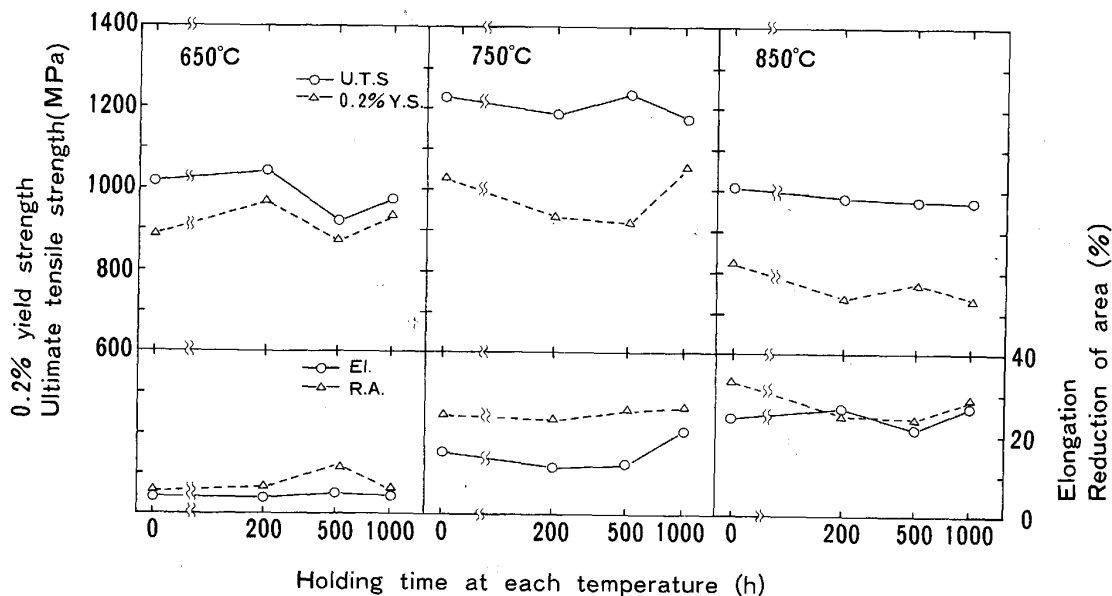


Fig. 7. Tensile properties of SC-83 K after holding at each temperature.

4.4 高温長時間保持後の組織安定性および引張特性

高温で長時間保持した後のミクロ組織観察の例を Photo. 2 に示す。有害相の析出や γ' 相の形態変化はみられない。また高温長時間保持後、同温度で引張試験を行った結果を Fig. 7 に示す。いずれも引張特性に大きな変化はみられない。従って長時間保持後も組織および引張特性ともに安定であることが確認された。

4.5 耐酸化性

SC-83K および既存単結晶合金の耐酸化性の比較を Fig. 8 に示す。SC-83K の耐酸化性は既存単結晶合金よ

りかなり優れている。

4.6 耐食性

SC-83K および既存単結晶合金の耐食性の比較を Fig. 9 に示す。既存単結晶合金の中には CMSX-4 のように一部耐食性の優れた合金もあるが、その他の既存合金と SC-83K の耐食性はほぼ同じレベルにあると考えられる。

4.7 熱処理 Window

SC-83K の熱処理 Window は約 30°C (1300 ~ 1330°C) であるので実際の熱処理は問題なく行うこと

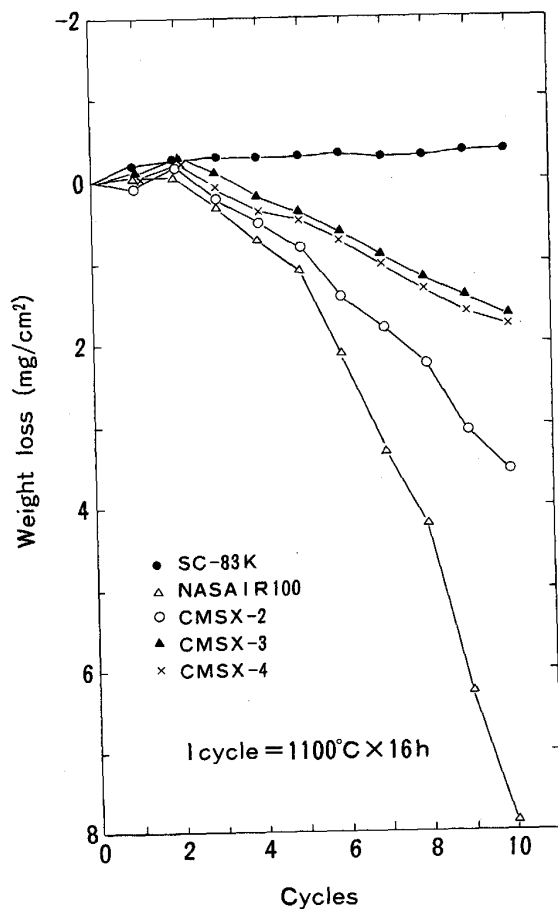


Fig. 8. Oxidation resistance of some single crystal superalloys.

ができる。

4.8 物理的性質

SC-83K の物理的性質をまとめて Table 6 に示す。

Table 6. Physical properties of SC-83K.

1. Density

8.86 g/cm³

2. Melting range

1 362~1 400°C

3. Solidification range

1 392~1 343°C

3. Specific heat

Temperature (°C)	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000	1 100
cal/g·°C	0.091	0.088	0.096	0.095	0.097	0.098	0.099	0.101	0.110	0.117	0.123	0.137
J/kg·K	381	368	402	398	406	410	414	423	460	490	515	573

4. Thermal conductivity

Temperature (°C)	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000	1 100
cal/cm·s°C	0.018	0.019	0.023	0.024	0.027	0.030	0.036	0.036	0.041	0.044	0.048	0.055
W/m·K	7.5	8.0	9.5	10.1	11.3	12.3	13.4	14.9	17.0	18.3	19.9	22.9

5. Mean coefficient of thermal expansion (30°C to temperature)

Temperature (°C)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1 000
×10 ⁻⁶ /°C	11.1	11.4	11.8	12.1	12.5	12.7	13.2	13.6	14.2	14.9

6. Dynamic modulus of elasticity (<001> direction)

Temperature (°C)	20	700	800	900	1 000
GPa	130	110	100	90	80

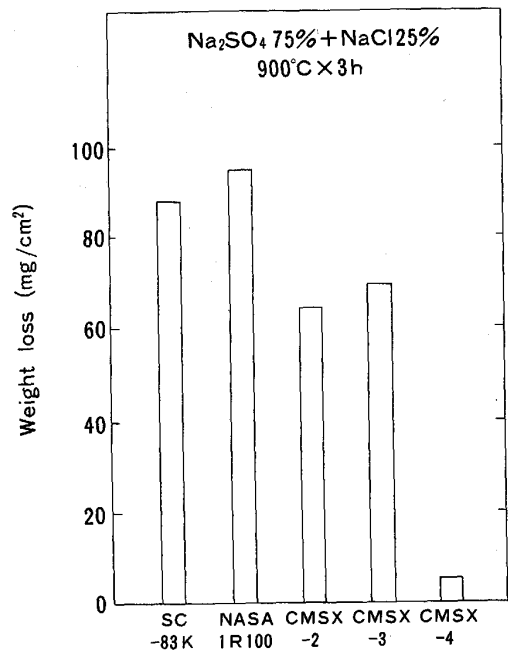


Fig. 9. Hot corrosion resistance of some single crystal superalloys.

5. 結 言

高温でのクリープ破断強度の優れた単結晶超耐熱合金 SC-83 をもとにさらに耐酸化性、クリープ破断強度の向上を目的に研究を行い次の結果を得た。

(1) 固溶指数の値は SC-83 で用いた 1.5 が最適と考えられる。

(2) 少量の Hf, Co の添加は耐酸化性を大きく向上させ、またクリープ破断強度をやや上昇させる。

(3) Co は添加量が多くなると耐酸化性、クリープ破

断強度ともに低下する。

(4) SC-83 に少量の Hf, Co を添加した SC-83K を開発合金に選定した。SC-83K は既存合金を大幅に上回るクリープ破断強度を有しかつ組織安定性および耐酸化性も優れている。

文 献

- 1) 渡辺力蔵: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 369
- 2) 大野丈博, 渡辺力蔵, 田中紘一: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 2193
- 3) T. E. STARANGMAN, G. S. HOPPIN III, G. M. PHIPPS, K. HARRIS and R. E. SCHWER: Proc. the 4th Int. Symp. on Superalloys, ed. by J. K. TIEN *et al.* (1980), p. 215 [The Met. Soc. Inc.]
- 4) A. D. CETEL and D. N. DUHL: Proc. the 6th Int. Symp. on Superalloys, ed. by D. N. DUHL *et al.* (1988), p. 235 [The Met. Soc. Inc.]
- 5) Cannon Maskegon Corp. Data Sheet (1984)
- 6) T. YAMAGATA, H. HARADA, S. NAKAZAWA, M. YAMAZAKI and Y. G. NAKAGAWA: Proc. the 5th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 157 [The Met. Soc. Inc.]
- 7) 山崎道夫: 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, **28** (1987) 3, p. 371
- 8) 太田芳雄, 中川幸也, 大浜信一: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 940