

Ni-Co基超合金の高温引張およびクリープ特性に及ぼすBとZrの影響

The Effects of B and Zr on High-temperature Tensile and Creep Properties of Ni-Co base Superalloy

小林 信一*¹
KOBAYASHI Shinichi

伊達 正芳*¹
DATE Masayoshi

上野 友典*¹
UENO Tomonori

大野 丈博*¹
OHNO Takehiro

川岸 京子*²
KAWAGISHI Kyoko

ABSTRACT

The effects of boron and zirconium on tensile and creep properties in Ni-Co base superalloy (TMW*-4M3) were investigated. Tensile tests at 650 °C and creep tests at 725 °C /630MPa of TMW-4M3 containing various boron and zirconium concentrations were performed. The results showed that boron was found to have a larger effect than zirconium on the high-temperature properties of TMW-4M3. Tensile strength, ductility, creep resistance, and creep rupture ductility were improved effectively by increase of boron content. On the other hand, increase of zirconium content reduced creep rupture ductility although it improved tensile strength and creep resistance slightly. (*TMW is a trademark of National Institute for Materials Science registered in Japan.)

キーワード：タービンディスク，Ni-Co基，引張，クリープ，ボロン，ジルコニウム

Key words：Turbine disc, Ni-Co base, Tensile, Creep, Boron, Zirconium

1. はじめに

航空機エンジンや発電用ガスタービンの高効率化のためには、使用される部材の耐用温度を高めることが有効である。このため、タービン翼用Ni基超合金のみならず、それを支えるタービンディスクにおいても耐用温度の向上が望まれている。物質・材料研究機構（NIMS）では、鋳鍛造（C&W: Cast & Wrought）プロセスにて製造可能な高強度ディスク用鍛造合金として、Ni基超合金とCo基合金を融合させたNi-Co基超合金：TMW*合金⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾を開発した（*TMWはNIMSの商標登録）。TMW合金の中では、TMW-2、-24、-4M3の3つの合金が実用合金として有望である^{(2),(5)-(8)}。これらはNi基超合金Alloy720Liよりも高い耐用温度を有するとともに、ton級インゴットから実規模ディスクが製造された実績⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾があり、今後の実用化が期待される。中でもTMW-4M3は、粉末冶金（P/M: Powder Metallurgy）材に匹敵す

る優れたクリープ強度を有する^{(7),(8)}。またTMW-4M3は溶体化処理温度の上昇に伴い、引張特性⁽⁹⁾やクリープ特性⁽⁸⁾が更に向上すると報告されている。

しかし、溶体化温度を向上させていくと結晶粒の過度な粗大化が生じて延性の低下を招く。従って、TMW-4M3の更なるクリープ特性向上のためには、既に微量添加されているC、BおよびZr量の最適化が有望である。特にBおよびZrは、古くからNi基超合金のクリープ特性を向上させる元素として認識されており^{(10),(11)}、多くのNi基超合金⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾でその効果が確認されている。TMW-4M3においても、BもしくはZr量を増加させるとクリープ特性が向上することが示唆されている⁽¹⁶⁾。ただしこの報告⁽¹⁶⁾の化学組成は、すでに提案されている公称組成^{(5),(7)}に対して、BおよびZr量が共に高く、またTi量も僅かながら高いため、クリープ特性に及ぼすBとZrのそれぞれの影響が不明瞭である。従って、本研究ではTMW-4M3の公称組成^{(5),(7)}を基準とし、この組成に対してBおよびZr量をそれぞれ変化させた際の650°C高温引張特性および725°Cクリープ特性について調査した。

原稿受付 2018年8月31日

査読完了 2019年7月30日

*1 日立金属(株) 冶金研究所
〒692-0011 安来市安来町2107-2

*2 国立研究開発法人 物質・材料研究機構
〒305-0047 つくば市千現1-2-1

2. 実験方法

2.1 素材作製

TMW-4M3の公称組成^{(5),(7)}は, Bal.Ni, 25Co, 13.5Cr, 2.8Mo, 1.2W, 2.3Al, 6.2Ti, 0.015C, 0.015B, 0.03Zr (wt%)である。この公称組成に対し, 本研究ではBおよびZr量をそれぞれ0.008~0.030%および0.017~0.047%の範囲で調整した合金を作製した。また比較のため, 公称組成と同様の基本組成の合金も作製した。各合金の化学組成をTable 1に示す。基本組成合金はSTD材と称し, その他の合金はこのSTD材に対するBおよびZr量の違いから, Low B材, High B材, Low Zr材, High Zr材, High B+Zr材とそれぞれ称した。

これらの合金は小型の真空誘導炉を用いて約Φ80mmのインゴットとして得た。得られた各インゴットに対して均質化処理を施した後, 旋削加工を施してΦ65mm×130mmLの押出用素材を得た。押出用素材には管封止を施した後, 素材温度を1100℃に加熱してから熱間押出加工を実施した。この加熱温度1100℃はTMW-4M3の γ' 相固溶温度未満(γ' sub-solvus)の温度域である。熱間押出加工にて得た素材よりΦ14mm×60-70mmLの熱処理用素材を切り出し, 溶体化処理となる1135℃/4hの熱処理と, 時効処理となる650℃/24hおよび760℃/16hの熱処理を施した。溶体化温度は, TMW-4M3において硬さが最大化する γ' sub-solvus溶体化温度である⁽⁹⁾。時効条件は, Alloy720Liの標準的な2段時効条件を採用した。冷却方法はすべて空冷とし, 各素材の冷却速度が同一となるよう配慮した。溶体化処理後の冷却速度は, Φ14mmの測温用素材にて測定し, 溶体化温度1135℃から温度600℃までの間の平均冷却速度は244℃/minであった。

2.2 強度評価

時効処理を施した各素材を用いて, 引張試験とクリープ試験を実施した。引張試験は, ASTM E21を準拠し試験温度650℃にて実施した。引張試験片はΦ4mm×16mmGLの平滑試験片を用いた。引張試験速度は, 0.2%耐力値の取得までを0.5%/minとし, その後に伸び計を取り外して破断までをクロスヘッド速度で5%/minとした。クリープ試験は, ASTM E139を準拠し, 試験温度725℃, 試験応力630MPaにて実施した。クリープ試験片はΦ4mm×16mmGLのツバ付き試験片を用いた。

2.3 金属組織観察

時効処理を施した各素材を用いてマイクロ組織観察を実施した。各素材は全て鏡面研磨を施した後に, Kalling液(塩酸:100ml, メタノール:100ml, 塩化第二銅:5g)による腐食を行い, 光学顕微鏡によるマイクロ組織観察とASTM E112に基づく結晶粒度No.測定を行った。また引張破断後の試験片については, 実体顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)を用いて破面観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 金属組織観察結果

Fig. 1に代表としてSTD材のマイクロ組織写真を示す。Fig. 1よりSTD材のマイクロ組織は, 1次 γ' 相によって結晶粒界がピン止めされた微細な再結晶組織であることを確認した。また他のBおよびZr量が異なる各合金も, STD材と同様, 1次 γ' 相によって結晶粒界がピン止めされたマイクロ組織であった。Table 1に示す通り, 各合金の結晶粒度No.は10.5~11.0であった。

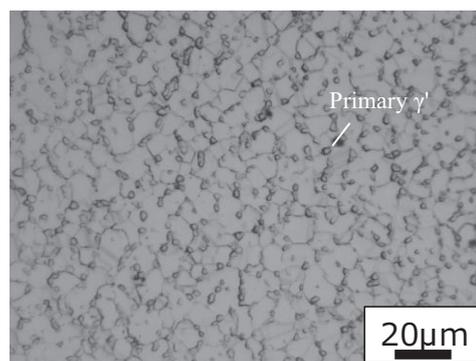


Fig. 1 Typical microstructure of TMW-4M3 STD (B:0.015%, Zr:0.029%) after heat-treatment

3.2 650℃引張特性

Fig. 2 (a)にB量の異なるLow B材, STD材およびHigh B材の応力-変位曲線を, Fig. 2 (b)にZr量の異なるLow Zr材, STD材およびHigh Zr材の応力-変位曲線を, それぞれ示す。Fig. 2 (a)より, B量が高い合金ほど, 均一伸びは向上しており, これにより引張強さも向上していることが分かった。これに対してFig. 2 (b)より, Zr量が

Table 1 Chemical composition (wt%) and average grain size number (GSNo.) of TMW-4M3

Alloy	C	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	B	Zr	GSNo.
High B+Zr	0.017	Bal.	13.5	24.7	2.8	1.2	2.35	6.17	0.029	0.047	10.5
High Zr	0.015	Bal.	13.4	24.8	2.8	1.2	2.32	6.06	0.014	0.047	10.5
High B	0.016	Bal.	13.4	24.7	2.9	1.2	2.32	6.20	0.030	0.029	11.0
STD	0.015	Bal.	13.5	24.8	2.8	1.2	2.37	6.18	0.015	0.029	11.0
Low B	0.015	Bal.	13.5	24.8	2.8	1.2	2.36	6.12	0.008	0.028	11.0
Low Zr	0.017	Bal.	13.5	24.4	2.9	1.2	2.35	6.17	0.017	0.017	10.5

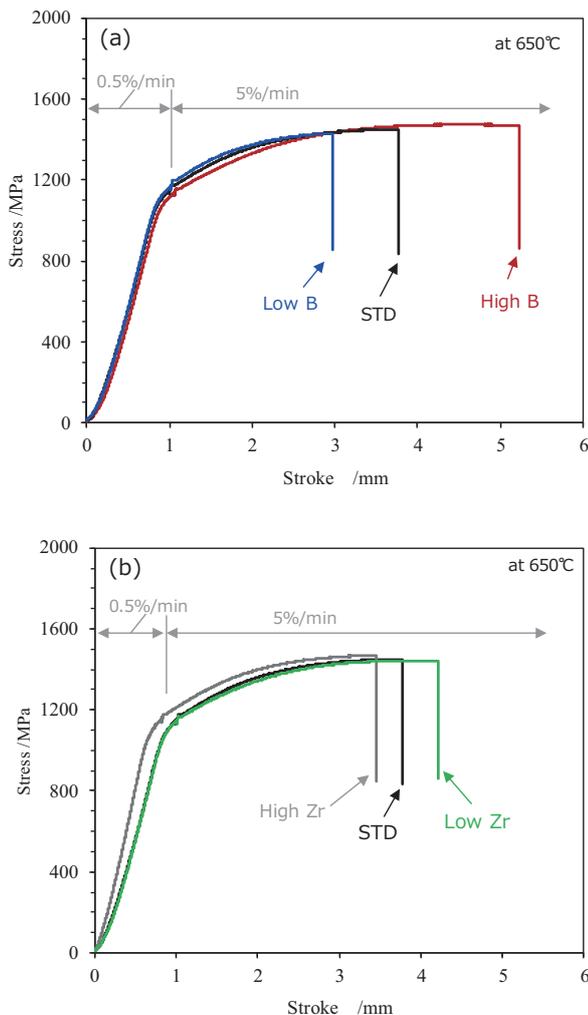


Fig. 2 Stress - stroke curves of TMW-4M3 with (a) B:0.008-0.030% (Low B, STD, High B) and (b) Zr:0.017-0.047% (Low Zr, STD, High Zr)

変化した合金間の均一伸びの差は、B量が変化した場合に比べると小さく、Zr量を増加させても延性が向上する傾向は得られなかった。

Fig. 3 (a)にB量と引張強さおよび0.2%耐力の関係を、Fig. 3 (b)にB量と破断伸びの関係をそれぞれ示す。Fig. 3 (a)より、引張強さはBおよびZr量が増加するほど向上し、High B材の引張強さはLow B材に対して44MPa高く、High Zr材の引張強さはLow Zr材に対して24MPa高かった。またFig. 3 (b)より、B量が増加するほど破断伸びは明確に向上しており、High B材の破断伸びはLow B材の2.6倍となっていた。一方、Zr量の破断伸びへの影響は殆ど見られなかった。従って、BおよびZr量が異なる各合金の破断伸びは、Fig. 2 (a)および(b)で確認された均一伸びとよく対応していた。なおFig. 3 (a)における0.2%耐力は、Zr量が増加しても0.2%耐力は殆ど変わらなかったが、B量が増加すると僅かに低下する傾向を示した。ただし、High B材とLow B材の0.2%耐力差は30MPaであり、引張強さの変化と比較するとB量増加の影響は小さかった。

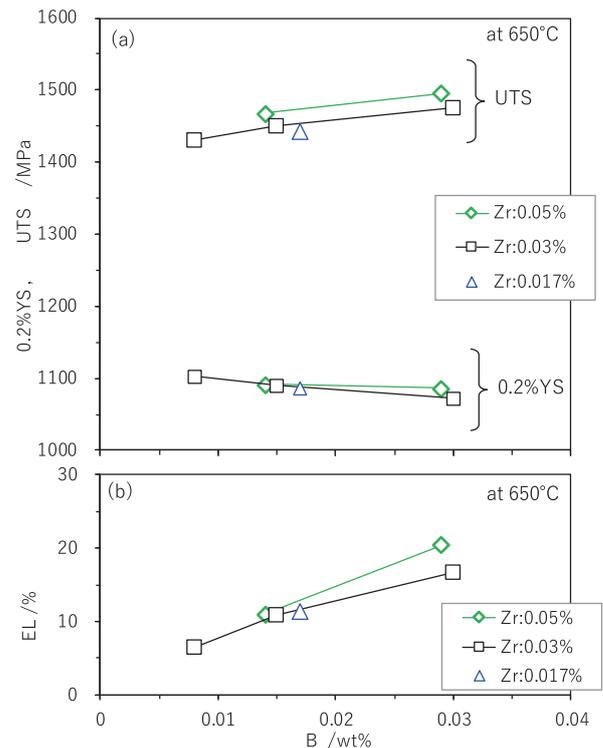


Fig. 3 Tensile properties of TMW-4M3 with various B and Zr contents at 650°C : (a)0.2%YS, UTS and (b)elongation

引張試験後の各合金の破断面について観察したところ、B量の異なる合金の破断面で差異が見られた。Fig. 4 (a), (b)および(c)に、Low B材、STD材およびHigh B材における引張試験後の破断面観察結果をそれぞれ示す。破断面の全体像は実体顕微鏡写真であり、Fig. 4 (a)-(c)中の矢印で示している拡大像は破壊の起点部のSEM像である。いずれの合金も表面から破壊が生じており、酸化による青黒い変色部分が観察された。この酸化部分は、それぞれのSEM像からFig. 1とよく対応する結晶粒の形状が観察されるため、粒界破壊であることが確認できた。Fig. 4 (a), (b)および(c)を比較すると、B量が高くなるほど青黒く変色した粒界破壊部の面積は減少する傾向にあった。従って、B量を増すほど粒界破壊が抑制されており、これが均一伸びを増大させて破断伸びと引張強さを向上させた理由と考えられる。一方、Low Zr材とHigh Zr材における粒界破壊面積には大きな差異が無く、Fig. 3 (b)においてZr量が増加しても破断伸びが変わらなかったことと良い一致を示していた。

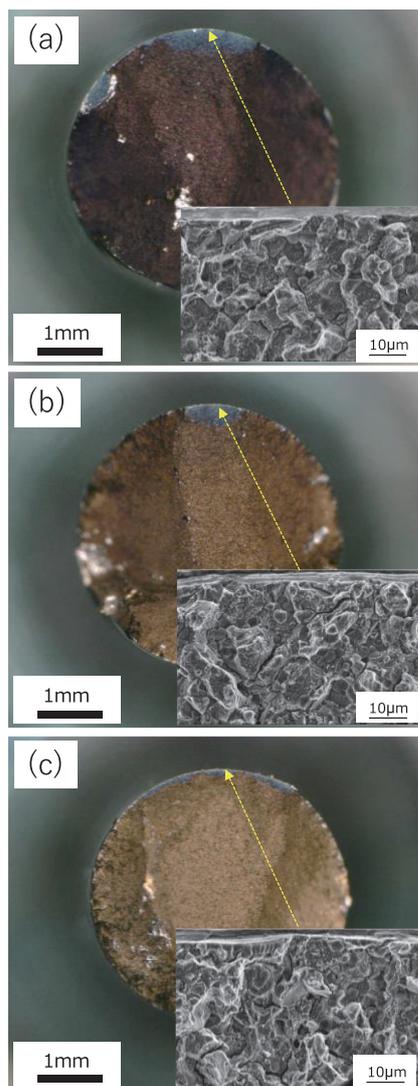


Fig. 4 Fracture surfaces of TMW-4M3 of (a) B:0.008% (Low B), (b) B:0.015% (STD) and (c) B:0.030% (High B)

3.3 725°C /630MPaクリープ特性

Fig. 5 (a)および(b)に、各素材の試験温度725°C、試験応力630MPaにおけるクリープ曲線を示す。Fig. 5 (a)は破断に至るまでのクリープ曲線であり、Fig. 5 (b)がクリープ初期段階を示したものである。Fig. 5 (a)より、クリープ破断寿命はB量ごとで大きく異なっていた。クリープ破断寿命はB量が高いHigh B+Zr材とHigh B材が最も優れており、次いでB量が中程度のHigh Zr材、STD材およびLow Zr材となり、B量が低いLow B材が最も劣っていた。また同程度のB量においては、Zr量が多いほどクリープ破断寿命が僅かに優れる傾向にあった。Fig. 5 (b)より、クリープ変形の初期段階においてもB量の多い合金がクリープ抵抗に優れていた。なお同B量における各合金のクリープ抵抗の比較では、High B+Zr材やHigh Zr材がHigh B材やSTD材よりも優れていたが、Low Zr材とHigh Zr材が同等であるため、Zr量の影響は明確ではなかった。

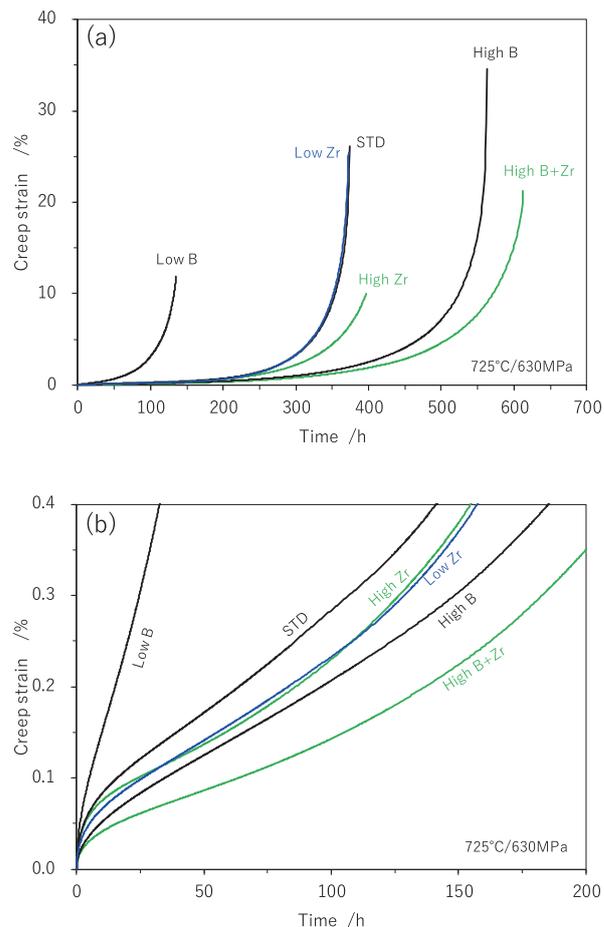


Fig. 5 Creep curves of TMW-4M3 with various B and Zr contents at 725°C /630MPa: (a)full curves, (b)until 0.4% creep strain

Fig. 6 (a), (b)および(c)に、B量とクリープ破断寿命、0.2%クリープ歪み到達時間および破断伸びの関係をそれぞれ示す。Fig. 6 (a), (b)および(c)より、B量の増加に伴って、クリープ破断寿命、0.2%クリープ歪み到達時間および破断伸びが右肩上がりに向上した。B量が与えるクリープ特性への影響は大きく、High B材のクリープ破断寿命はLow B材の約4倍であり、0.2%クリープ歪み到達時間は約6倍であり、破断伸びは約3倍であった。またSTD材に対するHigh B材のクリープ破断寿命、0.2%クリープ歪み到達時間および破断伸びは、いずれも1.5倍程度向上しており、B量の増加がTMW-4M3のクリープ特性を明確に向上させる手段として極めて有効であることが分かった。なおクリープ特性が著しく向上した理由については不明であるが、Fig. 4 (a)-(c)で示した粒界破壊面積の減少との関連性はあると考えられ、クリープ変形中で生じる粒界破壊およびその要因となる粒界すべりが抑制されたことが一因であると考えられる。一方、Zr量が増加した場合、Fig. 6 (a)よりクリープ破断寿命は向上するが僅かであり、Fig. 6 (c)より破断伸びは低下した。

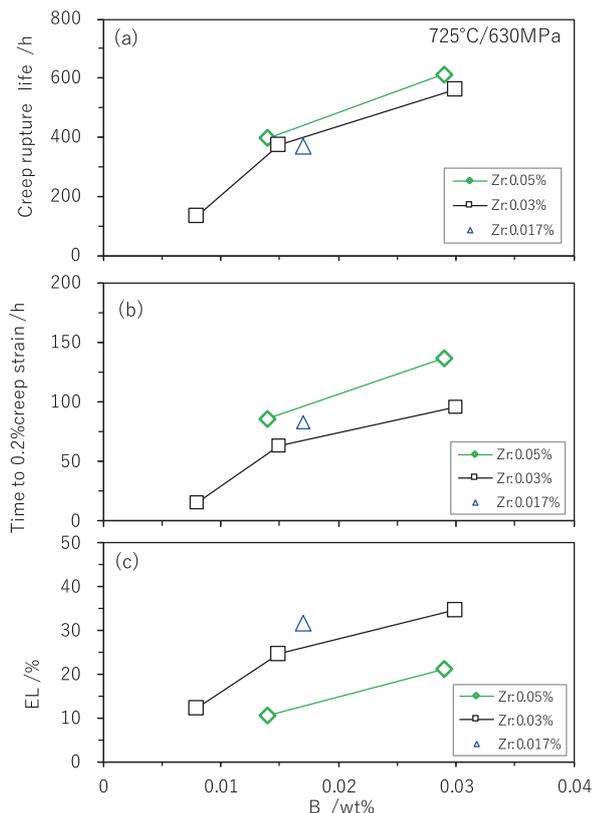


Fig. 6 Creep properties of TMW-4M3 with various B and Zr contents at 725°C /630MPa: (a) creep rupture life, (b) time to 0.2% creep strain, (c) rupture elongation

3.4 高温引張・クリープ特性に対するBとZrの影響

Fig. 7に本研究における650°C引張強さと725°C/630MPaのクリープ破断寿命との関係を示す。また比較として、1120°Cの溶体化処理が施されたTMW-4M3ディスク⁽⁷⁾のデータも示す。このディスクの公称組成はSTD材と同様であり、溶体化温度も比較的近いものである。Fig. 7より、このディスクとSTD材には製造工程の違いがあるため、引張強さおよびクリープ破断寿命の差異があるが、この差異以上にSTD材に対してB量を変化させた場合の特性変化の方が大きいことが分かる。従って、TMW-4M3の実規模ディスクに対して本研究から得られたB量増加を適用することで、TMW-4M3ディスクの引張およびクリープ特性の更なる向上が期待できる。

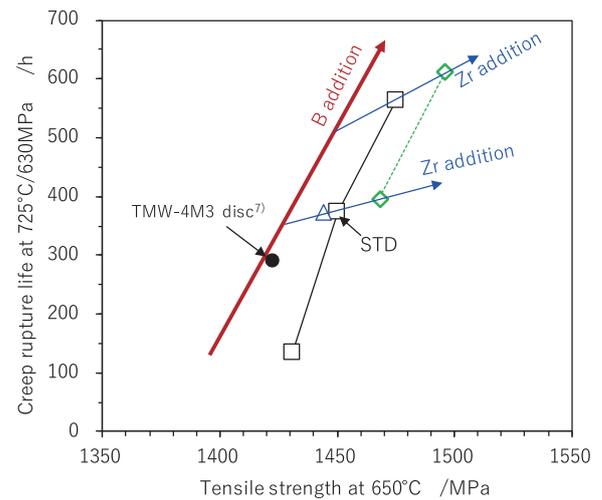


Fig. 7 Relationship between tensile strength and creep rupture life of TMW-4M3 (B:0.008-0.03%, Zr:0.017-0.05%) and a TMW-4M3 disc⁽⁷⁾

4. まとめ

本研究は、既に提案されているTMW-4M3の公称組成を基準として、BおよびZr量を変化させた各合金を作製し、TMW-4M3の650°C高温引張特性および725°C/630MPaクリープ特性に及ぼすBおよびZrの影響を調査した。得られた結論を以下に示す。

- 1) 各合金の結晶粒度はNo.10.5 ~ 11.0であった。
- 2) B量を増加させると、均一伸びが増大して引張強さと破断伸びが向上した。Zr量を増加させると破断伸びは殆ど変化せず、引張強さが僅かに向上した。
- 3) 各合金の650°C引張変形における破壊は、いずれも表面で生じており、酸化を伴った粒界破壊であった。粒界破壊の面積は、B量が増加するほど減少した。
- 4) B量が増加すると、クリープ破断寿命、0.2%Creep歪み到達時間および破断伸びが明確に向上した。Zr量が増加すると、クリープ破断寿命が僅かに向上し、破断伸びが低下した。
- 5) B量の増加が、高温引張特性やクリープ特性を向上させるのに有効であった。

5. 謝辞

本研究は、国立研究開発法人 物質・材料研究機構と日立金属株式会社の間で2016年度より設立された「NIMS-日立金属次世代材料開発センター」における研究活動の一環として行われたものである。本論文の執筆にあたっては、NIMSの長田俊郎博士、小野嘉則博士、井誠一郎博士、横川忠晴博士、原田広史博士に多くのご助言を頂いた。この場を借りて感謝の意を申し上げる。

参考文献

- (1) Y. F. Gu, H. Harada, C. Y. Cui, D. H. Ping, A. Sato and J. Fujioka, *Scr. Mater.* 55, (2006), pp. 815-818.
- (2) 福田正, 谷月峰, 崔傳勇, 原田広史, *日本金属学会誌*, 第71巻, 第9号, (2007), pp. 667-671.
- (3) Y. Gu, C. Cui, H. Harada, T. Fukuda, D. Ping, A. Mitsuhashi, K. Kato, T. Kobayashi, and J. Fujioka, *Superalloys 2008*, (TMS, 2008), pp. 53-61.
- (4) Y.F. Gu, C. Cui, D. Ping, H. Harada, T. Fukuda, J. Fujioka, *Mater. Sci. Eng. A*, 510-511 (2009) 250-255.
- (5) 横川忠晴, 谷月峰, 崔傳勇, 小泉裕, 藤岡順三, 原田広史, 福田正, 三橋章, *日本金属学会誌*, 第74巻, 第3号, (2010), pp. 221-225.
- (6) 藤岡順三, 谷月峰, 崔傳勇, 横川忠晴, 小林敏治, 原田広史, 福田正, 三橋章, *日本ガスタービン学会誌*, Vol. 40, No. 2, (2012), pp. 107-112.
- (7) Y. Gu, Z. Zhong, Y. Yuan, T. Osada, C. Cui, T. Yokokawa, and H. Harada, *Superalloys 2012*, (TMS, 2012), pp. 903-910.
- (8) J. Fujioka, Y. Gu, T. Osada, C. Cui, T. Yokokawa, T. Kobayashi, H. Harada, T. Fukuda, A. Mitsuhashi, *Proceedings of International Gas Turbine Congress 2015 Tokyo*, (2015), pp. 333-338.
- (9) T. Osada, Y. Gu, N. Nagashima, Y. Yuan, T. Yokokawa, H. Harada, *Acta Mater.* 61, (2013), pp. 1820-1829.
- (10) C.T. SIMS, N. S. STOLOFF, W. C. HAGEL, *SUPERALLOYS II*, Wiley, (1987), pp. 98-99, 120-121.
- (11) 藤田利夫, 柴田浩司, *日本金属学会会報*, 第16巻, 第4号, (1977), pp. 231-239.
- (12) W. D. Cao, R. L. Kennedy, *Superalloys 1996*, (TMS, 1996), pp. 589-597.
- (13) T. Garosshen, T. Tillman, G. McCarthy, *Metall. Trans. A*, Vol.18A, (1987), 69-77.
- (14) S. K. Jain, B. A. Ewing, C. A. Yin, *Superalloys 2000*, (TMS, 2000), pp. 785-794.
- (15) P. Kontis, H.A. Mohd Yusof, S. Pedrazzini, M. Danaie, K.L. Moore, P.A.J. Bagot, M.P. Moody, C.R.M. Grovenor, R.C. Reed, *Acta Mater.* 103, (2016), 688-699.
- (16) S. Kobayashi, T. Ueno, T. Ohno, H. Harada, *Superalloys 2016*, (TMS, 2016), pp. 849-857.