

# Ni-Co 基多結晶超合金の粒成長制御

長田 俊郎 谷 月 峰  
横川 忠晴 原田 広史

ジェットエンジンや発電用ガスタービンの燃焼効率を改善し、排出されるCO<sub>2</sub>量を削減するためには、タービン翼だけではなくタービンディスクの耐用温度向上が必要不可欠である。タービンディスクとはタービン翼を装着する回転部材で、クリープ強度や引張強度、低サイクル疲労特性などが求められる。筆者らの研究グループでは、2007～2008年度NEDOエネルギー使用合理化技術戦略的開発プロジェクトにおいて、ディスク用鍛造超合金としては世界最高の耐用温度を有するNi-Co基超合金の開発に成功している<sup>(1)</sup>。これは、Ni基超合金とCo基超合金を融合するという新しいコンセプトで設計された合金であり、鍛造超合金の開発において大きな障壁であった“強度と鍛造性の両立”を実現している<sup>(2)</sup>。一方で、このような合金組成の持つ優れた特性を最大限に引き出すためには、ミクロ組織を最適化することが重要である。特に、結晶粒については、粒径が大きいほどクリープ強度が、小さいほど引張強度が改善されると言われている<sup>(3)</sup>。このため、鍛造後の熱処理によって結晶粒径を任意のサイズに最終調整することが必要とされる。特に、ディスクにさらされる温度・応力は一律ではないため、部位ごとにそれぞれ最適な結晶粒径に調整し、これら特性をバランス良く発現させることが必要とされている<sup>(5)</sup>。しかしながら、現状では、その粒成長機構は十分理解されておらず、最適な熱処理温度・時間等の条件を決定することができない。特に、ディスク用超合金はγ/γ'の二相域で熱処理を施すため<sup>(4)(5)</sup>、一般的な単相域での粒成長速度式を適用できないという問題がある。本稿では、γ/γ'二相組織を有するNi基超合金の粒成長モデルを構築するとともに、熱処理条件の決定に必要な二相域での粒成長速度式を提案する。なお、合金組成や熱処理条件等の詳細は前報<sup>(6)(7)</sup>を参照していただきたい。

Ni基超合金のγ結晶粒の成長はγ'相によりピン止めされるという報告が多数されている<sup>(5)</sup>。しかしながら、現状ではNi基超合金中のピン止め挙動の定量的な評価が全く行われていない。従って、まず、本合金の粒成長挙動をZener-Smithのモデルを用い整理を行った。分散粒子によるピン止め挙動はZener-Smithの一般式として下式のように表わさ

れる<sup>(6)-(8)</sup>。

$$R_G = \beta \frac{r}{f_V} \quad (1)$$

ここで、γ及びmは無次元定数である。この様に、平均結晶粒半径R<sub>G</sub>を分散粒子(又は析出物)の平均粒子半径rと体積率、f<sub>V</sub>で表わすことができる。図1にR<sub>G</sub>とr/f<sub>V</sub>の関係を示す。ただし、ここではZenerらと同様にγ'が母相中にランダムに分布していると仮定し、m=1と決定した<sup>(7)</sup>。図に示すように、本合金の結晶粒半径は熱処理温度や時間によらず、γ/γ'二相域の条件ならば、Zener-Smithのモデルに従い、非常に良い比例関係を示すことが明らかとなった。従って、その線形近似直線の傾きから求められる、本合金のβ値はγ=0.630であると結論づけられる。また、これら結果は、本合金における粒成長がγ'相の固溶と粗大化に律速していることを示唆している。一方で、得られた関係は同じγ/γ'二相組織を有するRR1000(粉末冶金)やU720Li(鋳鍛造)とも良い一致を示した<sup>(9)</sup>。これは、粒成長は合金組成等

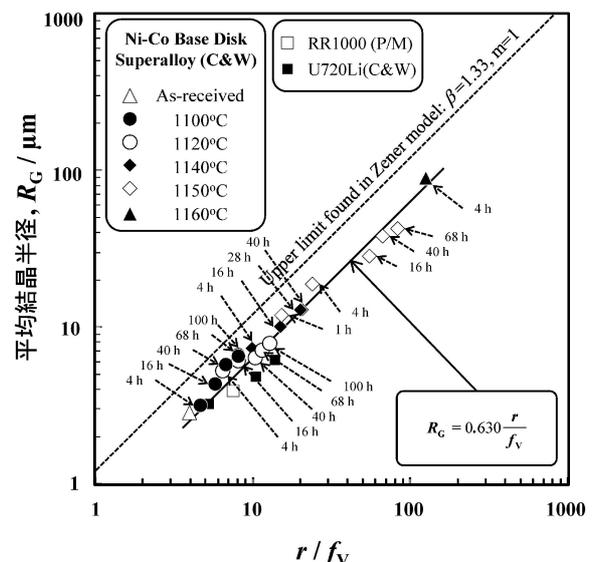


図1 Ni-Co 鍛造超合金のピン止め挙動。

\* 物質・材料研究機構超耐熱材料センター(連絡先: 〒305-0047 つくば市千現1-2-1)  
Grain Growth Control in a Polycrystalline Ni-Co Base Superalloy; Toshio Osada, Gu Yuefeng, Tadaharu Yokokawa, Hiroshi Harada (National Institute for Materials Science, Tsukuba)  
Keywords: Ni-Co base superalloy, turbine disk, grain growth kinetics, Zener equation, Ostwald ripening  
2010年8月20日受理

の違いによらず Zener-Smith のモデルに従うことを示唆している。

次に、粒成長速度を決定している  $\gamma'$  相の粗大化速度を Ostwald 成長に当てはめ評価した。一般的に、Ostwald 成長段階における球状粒子の粗大化は Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) の法則<sup>(10)(11)</sup>に従い下式のように表わされる。

$$d^3 - d_0^3 = K' t = \frac{K'_0}{T} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) t \quad (2)$$

ここで、 $d_0$  及び  $d$  はそれぞれ  $t=0$  及び  $t$  時間後の粒子の平均粒子径である。 $K'$  は粗大化速度定数、 $K'_0$  は温度依存性のない定数、 $E_A$  は拡散の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数及び  $T$  は絶対温度である。本合金の  $d^3$  と  $t$  関係をプロットすると、 $d^3$  の値は時間の増加とともに増大することが明らかとなった。また、温度 1100–1150°C において、式(2)に従い、傾き  $K'$  の良い比例関係が成立した。従って、1次  $\gamma'$  粒子の成長は Ostwald 成長に従った拡散律速による成長であると結論づけられる。更に、式(2)は以下のように変形できる。

$$\ln TK' = \ln K'_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (3)$$

従って、 $\ln TK'$  と  $1/T$  の関係から本合金の  $K'_0$  と  $E_A$  を見積もることができる。図 2 に  $\ln TK'$  と  $1/T$  の関係を示した Arrhenius プロットを示す。全ての温度において、 $\ln TK'$  は  $1/T$  に対し非常に良い比例関係を示すことが明らかになった。また、得られた線形近似直線の傾き及び切片より算出された  $E_A$  及び  $K'_0$  は、それぞれ 303 (kJmol<sup>-1</sup>) 及び  $7.54 \times 10^{13}$  (K $\mu\text{m}^3\text{h}^{-1}$ ) であった。一方、この  $E_A$  は  $\gamma'$  相安定化元素である Al<sup>(12)</sup> 及び Ti<sup>(13)</sup> の Ni 中の体積拡散の活性化エネルギーに近い値を示していた。従って、 $\gamma'$  相の粗大化は Al や Ti 等の拡散に律速していると予想される。

$\gamma/\gamma'$  の二相組織を有する Ni-Co 多結晶超合金の粒成長モ

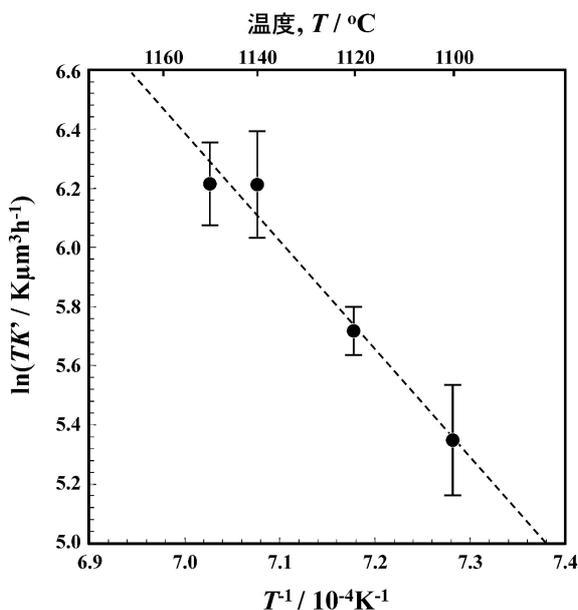


図 2  $\ln TK'$  と  $1/T$  の関係を示す Arrhenius プロット。

デルは、 $\gamma'$  相が平衡状態にある熱処理条件において、Zener-Smith のモデルと  $\gamma'$  粒子の Ostwald 成長により説明される。従って、式(1)に式(2)を代入することで、粒成長速度を式(4)で表すことが可能である。

$$(2R_G)^3 - \left(\beta \frac{d_0}{f_V}\right)^3 = \left(\frac{\beta}{f_V}\right)^3 \left(\frac{K'_0}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) t \quad (4)$$

ここで、本合金における  $\beta$ 、 $m$ 、 $K'_0$ 、及び  $E_A$  は本研究により既知である。また、任意の温度における平衡時の  $f_V$  は Thermo Calc. 等の熱力学計算ソフトウェアで計算可能である。従って、熱処理前のディスク中の  $\gamma'$  粒子の初期粒子径、 $d_0$  を測定することにより、任意の温度、 $T$  及び任意の時間、 $t$  で熱処理した時の結晶粒半径、 $R_G$  を予測することが可能となる。

この様に、本研究で得られた結果は、タービンディスク開発及びそれに伴う熱処理条件の決定に大きく寄与するものと期待できる。更に、二相域での粒成長速度式として、様々な合金に適用できるものと予想される。しかしながら、新規組成の合金を対象とする場合、Thermo calc. で計算される  $f_V$  の精度が低いことが本速度式を活用する際の課題である。幸いにも、当研究グループでは、多元系 Ni 基超合金を対象とした合金設計プログラム<sup>(14)</sup> や Phase-Field 法による  $\gamma'$  相の析出予測<sup>(15)</sup> など多岐にわたる研究に取り組んでいる。今後はこれら研究と協力し、多くの実用ディスク超合金において適用可能な結晶粒径予測式の構築に努めたいと考えている。また、本研究で使用した供試材は三菱マテリアル株式会社にて製作したディスク模擬形状品(鍛造パンケーキ)を使用致しました。ここに記して感謝の意を表します。

## 文 献

- (1) 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, **74**(2010), 221–225.
- (2) Y. F. Gu, H. Harada, C. Cui, D. Ping, A. Sato and J. Fujioka: Scripta Mater., **55**(2006), 815–818.
- (3) J. C. Williams and E. A. Starke, Jr.: Acta Mater, **51**(2003), 5775–5799.
- (4) T. P. Gabb, J. Gayda and P. Kantzos: NASA/TM-2007-214912 (2007).
- (5) M. P. Jackson and R. C. Reed: Mater. Sci. Eng., **259A**(1999), 85–97.
- (6) 長田俊郎, 谷月峰, 横川忠晴, 原田広史: 日本金属学会誌, **74**(2010), 279–284.
- (7) 長田俊郎, 谷月峰, 袁勇, 横川忠晴, 原田広史: 日本金属学会誌, **74**(2010), 688–696.
- (8) C. S. Smith: Trans. AIME, **175**(1948), 15–51.
- (9) H. T. Ping and P. A. S. Reed: Int. J. Fatigue, **25**(2003), 1089–1099.
- (10) M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solids, **19**(1961), 35–50.
- (11) C. Wagner: Z. Electrochem., **65**(1961), 581–591.
- (12) H. Mehrer: Diffusion in Solid Metals And Alloy, Landolt-Bornstein New Series III/**26**(1990), 134.
- (13) S. B. Jung, T. Yamane, Y. Minamino, K. Hirao, H. Araki and S. Saji: J. Mater. Sci. Lett., **11**(1992), 1333–1337.
- (14) 横川忠晴, 大沢真人, 小泉 裕, 小林敏治, 原田広史: 日本金属学会誌, **68**(2004), 577–581.
- (15) T. Kitashima and H. Harada: Acta Mater., **57**(2009), 2020–2028.