

タービンディスク用 Ni-Co 基鍛造超合金 ～ミクロ組織制御法と強化機構の解明～

長 田 俊 郎*

1. はじめに

我が国における航空エンジン産業の復興には、高温高圧・中圧タービン技術を含む独自技術の開発が必須である。そのための最も重要な要素技術の一つに超耐熱材料技術が挙げられる。これまで、鈷物質・材料研究機構は新世紀耐熱材料プロジェクト(1999～2010年度：文部科学省/物材機構)において、高温タービン翼材および高温タービンディスク材等の技術開発を行ってきた⁽¹⁾。タービンディスクはタービン翼を装着する回転部材で、タービン動翼に比べ遥かに高い応力でのクリープ強度や、引張強度、低サイクル疲労特性などが要求される最重要部材の一つである。このような要求に対し、著者が所属していた研究グループ(2009年4月1日よりNIMSポスドク研究員として所属)では、Ni-Co 基超合金(TMW®合金)という新しいコンセプトでの合金設計に取り組んできた⁽²⁾。本合金は複雑なミクロ組織を有し、それら複数の強化機構が階層的に作用することで、要求される様々な機械的性能を発現している。従って、本合金の性能を最大限に発現させるためには、従来のような合金設計による組成の最適化に加え、ミクロ組織および強化機構の最適化が必要不可欠である。

本稿では、著者が(独)物質・材料研究機構にて主体的に行った、Ni-Co 基鍛造超合金のミクロ組織制御法⁽³⁾と強化機構の解明⁽⁴⁾に関する研究の一部を紹介する。これら成果を当機構がNi基単結晶超合金(TMS®合金)の開発で長年培ってきた合金設計技術⁽⁵⁾にフィードバックすることができれば、更なる高性能ディスク合金の開発が可能となる。

2. Ni-Co 基超合金(TMW®合金)

Ni-Co 基鍛造超合金(TMW®合金：Tsukuba Materials

Cast & Wrought)は、同じ γ/γ' 二相組織を有するNi基超合金とCo基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⁽²⁾。即ち、Ti添加量を増加させることにより“高温強度”を、Co添加量を増加させることで“鍛造性”を改善するというものである。更に、それらの添加量は、Ni基超合金とCo基合金(Co/Co₃Ti)のTie-line上で合金設計することにより、組織安定性に優れたディスク用超合金を提供することが可能となる。この様なTMW®合金は、粉末冶金法に比べ低コストな鋳鍛造法で製造された合金でありながら、現在世界最高の耐用温度を有する粉末冶金プロセス超合金(ME3)に匹敵する耐熱性を有している。更に、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、三菱マテリアル株式会社の協力を得て大型部材化に成功している⁽¹⁾。これに加え、国内において世界最高レベルの最新鋭大型鍛造プレス(5万トン級)が2013年4月に竣工予定であり(日本エプロフォージ株式会社)、高温ディスク材の本格的な国内生産・供給の土台が日々着々と固まりつつある。以上のように、TMW®合金は、性能、コスト、更には製造技術や供給設備の充実の観点から、高温・高圧タービンディスク用超合金として極めて有望であり、我が国の航空エンジン産業の国際競争力強化に対し今後重要な役割を担うことができるものと確信している。

3. ミクロ組織制御

ディスク用Ni基超合金や開発TMW®合金のミクロ組織は、鍛造後の溶体化熱処理(高温域)および時効熱処理(中温域)を経て調整され、その優れた機械的特性を発現する。図

* 鈷物質・材料研究機構、現在：横浜国立大学共同研究推進センター特任教員(研究教員)(〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)
Ni-Co-base Disk Superalloy: Microstructural Control and Strengthening Mechanism; Toshio Osada(National Institute for Materials Science, Tsukuba. Present address: Yokohama National University, Cooperative Research and Development Center, Yokohama)
Keywords: turbine disk, cast and wrought, Ni-Co-base superalloy, microstructure, strengthening mechanism
2012年3月1日受理

1に模式的に示すように、 γ 母相を、結晶粒界、 γ' 析出粒子：1次(1~3 μm)、2次(50~300 nm)および3次 γ' 粒子(5~50 nm)、および固溶元素が強化している。更に、TMW[®]合金はCo添加により積層欠陥エネルギーが低いため、溶体化熱処理中に多量の焼鈍双晶が生成し、強化機構として寄与すると考えられる。著者はこのようなマイクロ組織の制御に対し、溶体化熱処理中に残存する1次 γ' 粒子の固溶・成長挙動に注目している。なぜなら、この挙動は溶体化熱処理中の粒成長速度を決定するのみならず、溶体化後の冷却および時効過程において析出する2次および3次 γ' 粒子の体積率・サイズ等を決定する可能性があるからである。

図2に示すように、 γ' 固溶温度以下の温度域で4h溶体化熱処理した場合、存在する粒界は一般粒界と焼鈍双晶($\Sigma 3$)の二種類に大別される。一方、鍛造工程に析出し、溶体化熱処理中に未固溶で残存する1次 γ' 粒子(図中白色)の多くは母相に整合析出していた。このような特徴から、粒界の

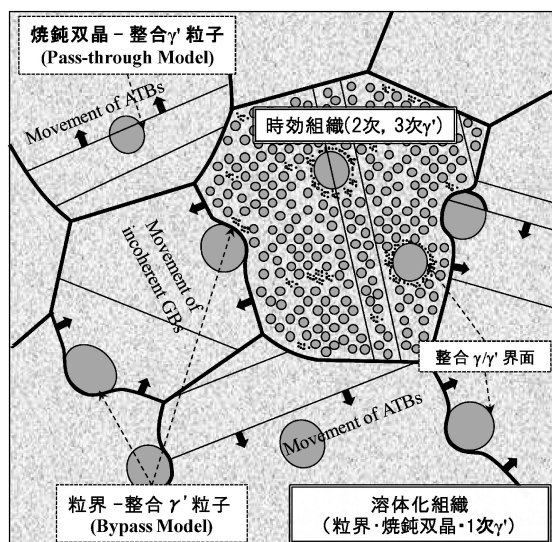


図1 ミクロ組織の模式図。

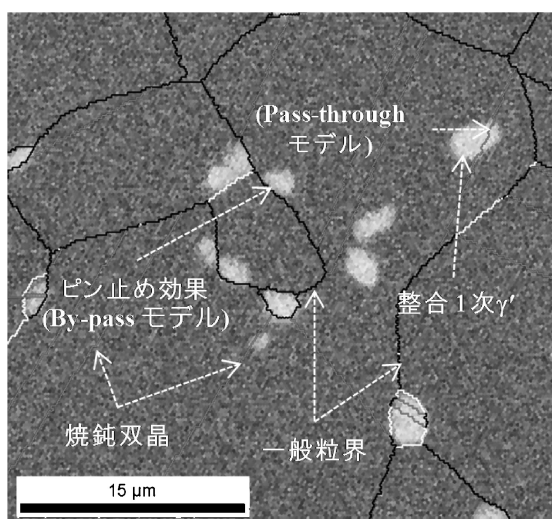


図2 溶体化熱処理後のミクロ組織：界面特性(EBSD像)およびCr元素マッピング(EDS像)。

移動は整合析出している1次 γ' 粒子により強くピン止めされと考えられる⁽⁶⁾。これに対し、整合界面である焼鈍双晶は1次 γ' 粒子を容易に通過可能(Pass-throughモデル)であると考えられる⁽⁷⁾。従って、1次 γ' 粒子による焼鈍双晶のピン止め力が、一般粒界に対するピン止め力に対し無視できるほど小さいと仮定すると、本合金中の粒成長挙動はZener-Smithのモデル(Bypassモデル)のみによって説明可能であり、下式に従い、図3のように表わすことができる⁽⁶⁾。

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

ここで、 f_V は1次 γ' 粒子の体積率、 β および m は無次元定数である。図に示すように、本合金の結晶粒半径は温度や時間によらず、 γ/γ' 二相域の条件ならば、Zener-Smithのモデルに従うことが分かる。更に、この結果は、整合析出物であっても一般粒界をピン止め可能であるとともに、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している。

従って、粒径を制御するためには、溶体化中の γ' 相の粗大化速度を理解することが必要不可欠である。1次 γ' 粒子は、 γ' 固溶温度以下の温度域で溶体化熱処理した場合、初期においては母相に固溶するものの、一定の時間を超えると母相と平衡しOstwald成長を開始した。この挙動は、Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)の法則⁽⁸⁾によって、下式のように表すことができる。

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

ここで、 d_0 および d はそれぞれ $t=0$ および 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 は気体定数および T は絶対温度である。温度1100~1150°Cにおいて、本合金中の1次 γ' 粒子の成長挙動は式(2)に良く従い、 K' は熱処理温度に強く依存していた。

これら挙動は、図4に示すような $\ln TK'$ と $1/T$ の関係(Arrheniusプロット)により更に理解することができる。式

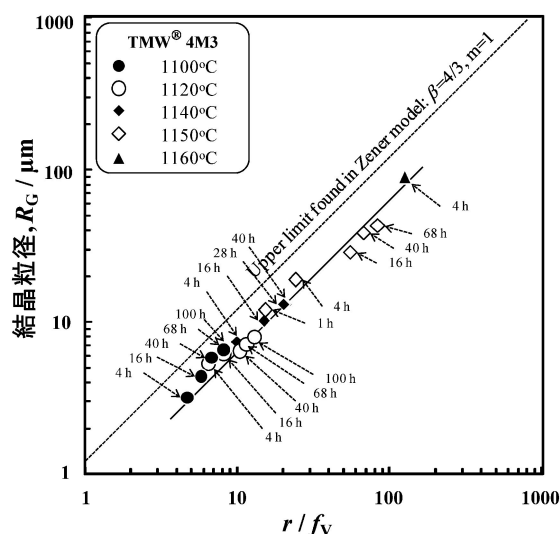


図3 溶体化熱処理中のピン止め挙動。

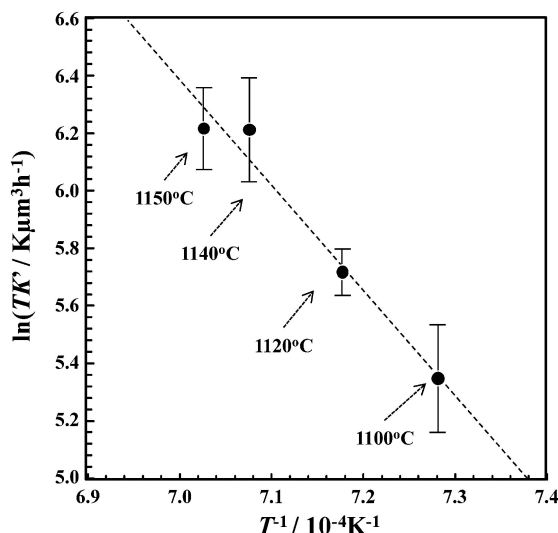


図4 1次 γ' 粒子粗大化速度の温度依存性.

(2)は以下のように変形可能である.

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

図に示すように、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した。これは1次 γ' 粒子の成長がこの温度域で同一の機構であるとともに、拡散に律速することの結果である。更に、得られる線形近似直線の傾きから算出された E_A は $303(\text{kJmol}^{-1})$ であり、 γ' 相安定化元素である Al⁽⁹⁾ および Ti⁽¹⁰⁾ の Ni 中の体積拡散の活性化エネルギーに近い値を示した。従って、 γ' 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。

以上のように、 γ/γ' の二相組織を有する鍛造超合金の粒成長モデルは、 γ' 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 γ' 粒子の Ostwald 成長により説明される。従って、一般粒界の移動速度は γ' 相安定化元素の拡散に律速すると考えられ、粒成長速度は式(4)で表すことが可能である。

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

ここで、 β , m , K'_0 , および E_A は本研究により既知であり、また、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1次 γ' 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 および時間 t で溶体化熱処理した際の、結晶粒半径 R_G を予測することが可能である。

溶体化熱処理を施した後、 $650^\circ\text{C}/24\text{ h}/\text{空冷} + 760^\circ\text{C}/16\text{ h}/\text{空冷}$ の条件で時効熱処理することで、結晶粒内には微細な γ' 粒子が析出する。図5に示すように、 γ' 固溶温度以下の温度域で溶体化熱処理を施した後、時効熱処理を施した場合、結晶粒内に多量の2次 γ' 粒子および比較的少量の3次 γ' 粒子が析出する。これら2次および3次 γ' 粒子の体積率は、1次 γ' 粒子との体積率の和を設計体積率である50%に保ちながら、溶体化温度上昇に伴い増加した。従って、粒子径の制御は困難であるが、2次および3次 γ' 粒子の体積率

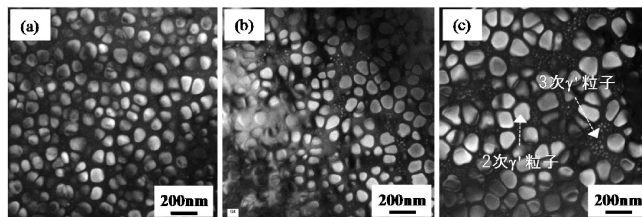


図5 時効析出 γ' のTEM像：(a) 1100°C溶体化+時効材，(b) 1130°C溶体化+時効材および(c) 1150°C溶体化+時効材。

の合計は、溶体化中の1次 γ' 粒子の体積率を把握することで推定することが可能である。

以上のように、鍛造後の熱処理過程において、結晶粒界、焼鈍双晶および γ' 析出粒子：1次 γ' 粒子、2次 γ' 粒子および3次 γ' 粒子等のマイクロ組織特性を制御するためには、鍛造中に既に析出している1次 γ' 粒子の固溶・成長挙動を理解することが重要である。

4. 強化機構の解明：強化因子の定量的解析

TMW®合金は、前述したような複数のマイクロ組織が、Ni母相を階層的に強化することで優れた機械的特性を達成している。このため、比較的単純なマイクロ組織を有する単結晶超合金とは異なり、合金組成が直接的に機械的特性に反映されない場合がある。従って、合金の性能を最大限に発現させるためには、合金設計技術⁽⁵⁾に加え、これら複数の強化機構の十分な理解が必須である。

著者は測定範囲の異なる複数の硬さ計を用い、ビッカース硬さを測定することで、個々の強化機構の定量的解析を試みている⁽⁴⁾。詳細は文献に譲るが⁽¹¹⁾、異なる形状の圧子を有する硬さ試験により測定された押し込み力-深さ曲線($F-h$ 曲線)をビッカース硬さ Hv^* に換算することで、ナノ〜マクロスケールの硬さを比較することが出来る。

$$Hv^* = \left\{ \frac{F}{p(h+q)^2} \right\}^n \quad (5)$$

ここで、 p , q , および n は実験的に求められる定数である。更に、図6示すように、AFMによりマイクロ組織を識別し、特定の場所に圧子を圧入することで、個々の強化機構の定量的解析が可能となる。

図7は1100°Cで溶体化熱処理後、時効熱処理を施した試料のビッカース硬さ(Hv)または換算ビッカース硬さ(Hv^*)と圧痕サイズの関係である。参照試料として純Ni単結晶の硬さ Hv_{Ni} をプロットした。図のように、ビッカース硬さは圧痕サイズの増大に伴い、2段階に分けられ、大きく上昇した。これは、複数の強化機構：固溶強化 ΔHv_{sol} , γ' 析出強化 $\Delta Hv_{\gamma'}$, 粒界強化(粒界 ΔHv_{GB} , 焼鈍双晶 ΔHv_{TB})が階層的に作用した結果である。ここで、圧痕サイズが2次 γ' 粒子間距離、および粒界間距離(焼鈍双晶を含む)に達した時、1および2段階目の上昇がそれぞれ確認された。その結果、測定された硬さは3つの一定値を持ち、 $\sqrt{S_0} \leq 150\text{ nm}$, 1

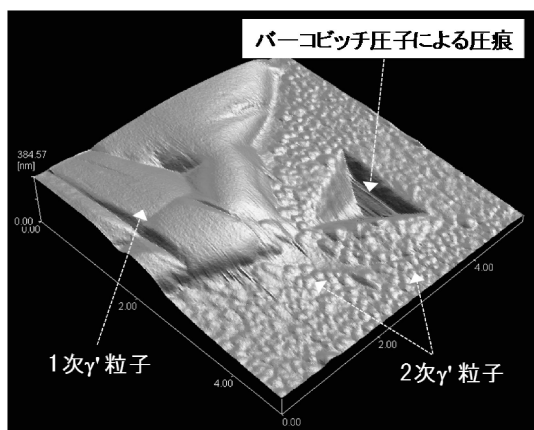


図6 超微小硬さ試験時に得られるAFM像の一例。

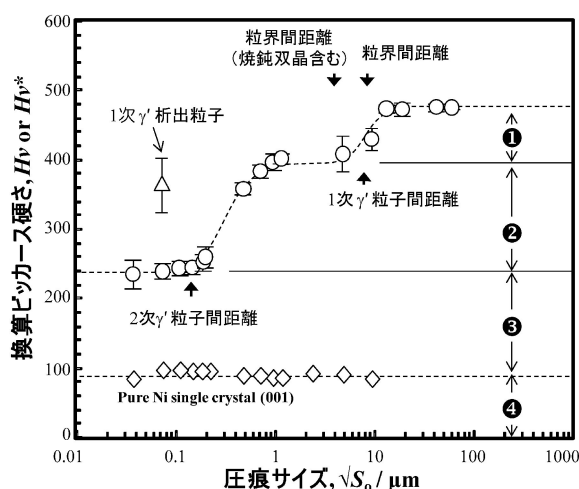


図7 換算ビッカース硬さと圧痕サイズの関係。

$\mu\text{m} \leq \sqrt{S_0} \leq 4 \mu\text{m}$, $\sqrt{S_0} \geq 20 \mu\text{m}$ の範囲において、それぞれ 237, 402, および 474 を示した。これら硬さの差分は、それぞれのマイクロ組織の強化機構により発現された硬さの増分に対応すると考えることができる。即ち、図中の①, ②, および③に示した硬さの増分は、それぞれ $\Delta H_{v\gamma_1}$ (1次 γ' 析出強化) + $\Delta H_{v_{GB}} + \Delta H_{v_{TB}}$, $\Delta H_{v\gamma_{II}}$, および $\Delta H_{v_{sol}} + \Delta H_{v\gamma_{III}}$ に対応している。

本稿では強化因子の定量的解析結果の一例のみを紹介したが、本手法を異なる熱処理により得られたマイクロ組織に対しても適用することで、強度に及ぼす個々のマイクロ組織特性の影響を個別に議論することが可能になる。更に、現在まで理解が困難であった、複数の強化機構の重ね合わせ挙動を解析することが可能となるだろう。将来的には、本研究で求められた室温強度を基準値とし、高温強度予測モデルを構築していきたい。

5. おわりに

本稿では、著者が鈹物質・材料研究機構で3年間取り組んだ、ディスク用 Ni-Co 基鍛造超合金のマイクロ組織制御法および強化機構の解明に関する研究の一部を紹介させて頂いた。冒頭でも述べたが、TMW®合金はその優れた特性から、実機タービンディスクへの実用化の期待される合金である。ここで紹介した研究成果が、今後の実用化研究の一助となれば幸いである。

また、これら一連の研究は、鈹物質・材料研究機構、超耐熱材料センター、NIMS ポスドク研究員として、原田広史センター長(当時、現在特命研究員)および谷月峰グループリーダーの下で取り組まさせて頂いた研究である。御二方には、機械系出身で金属、ましては超合金について右も左も分からなかった著者の研究を辛抱強くそして暖かく見守って頂いた。この場を借りて心より感謝申し上げる。また、研究遂行にあたり同機構の横川忠治主幹研究員、袁勇 NIMS ポスドク研究員および長島伸夫主任研究員をはじめ、物材機構の多くの研究者に日々、多くのサポートを頂いた。最後に、本誌「新進気鋭」という素晴らしい場において、著者の研究を紹介させていただく機会を与えて頂いた、関係者各位に感謝の意を表する。

文 献

- (1) 原田広史, 谷 月峰, 川岸京子, 横川忠晴, 小林敏治, 藤岡順三: ふえらむ, **16** (2011), 717-724.
- (2) Y. F. Gu, H. Harada, C. Cui, D. Ping, A. Sato and J. Fujioka: Scripta Mater., **55** (2006), 815-818.
- (3) 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.
- (4) T. Osada, N. Nagasima, Y. F. Gu, Y. Yuan, T. Yokokawa and H. Harada: Scripta Mater., **64** (2011), 892-895.
- (5) 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.
- (6) C. S. Smith: Trans. AIME, **175** (1948), 15-51.
- (7) R. D. Doherty: Mater. Sci., **16** (1982), 1-13.
- (8) C. Wagner: Z. Electrochem., **65** (1961), 581-591.
- (9) H. Mehrer: Diffusion in Solid Metals and Alloy, Landolt-Bornstein New Series III/**26** (1990), 134.
- (10) S. B. Jung, T. Yamane, Y. Minamino, K. Hirao, H. Araki and S. Saji: J. Mater. Sci. Lett., **11** (1992), 1333-1337.
- (11) N. Nagashima and S. Matsuoka: Mater. Trans., **47** (2006), 2326-2334.



長田俊郎

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2007年4月～2009年3月 日本学術振興会特別研究員 DC2
 2009年3月 横浜国立大学博士課程後期修了
 2009年4月 鈹物質・材料研究機構 超耐熱材料センター NIMS ポスドク研究員
 2012年1月 現職に至る
 専門分野: 材料組織学, 材料強度学, 破壊力学
 ◎Ni基超合金, セラミック等の先進耐熱材料研究に従事。タービンディスク用超合金および自己治療セラミックスの開発・評価を中心に活動。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★