

2)

# 発電用ガスタービン高温部位の 材料劣化に関する研究

平成7年5月

吉岡洋明

# 目 次

1. 緒論	1
1. 1 まえがき	1
1. 2 火力発電機器における寿命診断技術の現状とガスタービンへの展開	2
1. 3 ガスタービンの特徴および従来の保守管理方法	4
1. 3. 1 ガスタービンの構造と使用材料	4
1. 3. 2 ガスタービンの従来の保守・管理方法	8
1. 4 ガスタービン部品の材料劣化に関する従来の研究	9
1. 5 本研究の目的と特徴	12
1. 5. 1 本研究の目的	13
1. 5. 2 本研究の特徴	13
1. 6 本研究の概要	15
参考文献	16
2. トランジションピースの材料劣化	19
2. 1 緒言	19
2. 2 実機トランジションピースの劣化・損傷調査	19
2. 2. 1 調査方法	19
2. 2. 2 調査結果および検討	21
2. 3 Hastelloy X の組織劣化と機械的性質	25
2. 3. 1 実験方法	25
2. 3. 2 実験結果	29
(1) 新材, 時効材の機械的性質	29
(2) 新材, 時効材, クリープ材の組織観察結果	29
(3) 時効材の析出物の析出形態の変化	34
2. 3. 3 考察	34
(1) 常温機械的性質の変化に関する組織劣化の観点からの考察	34
(2) クリープ強度の変化に関する組織劣化の観点からの考察	41
(a) 最小クリープ速度に及ぼす組織の影響	41
(b) 最小クリープ速度の温度・応力依存性	44
(c) クリープ破断寿命の検討	50
(d) 粒内析出による弱化のメカニズム	50



2. 4 小括 .....	53
参考文献 .....	55
3. 動翼の材料劣化 .....	57
3. 1 緒言 .....	57
3. 2 実機動翼の劣化調査 .....	57
3. 2. 1 調査方法 .....	57
3. 2. 2 調査結果および検討 .....	59
3. 3 IN738LC の組織劣化と機械的性質 .....	68
3. 3. 1 実験方法 .....	68
3. 3. 2 実験結果 .....	69
(1) 新材, 時効材の組織観察結果 .....	69
(2) 新材, 時効材の常温における機械試験結果 .....	69
(3) 新材, 時効材のクリープ試験結果 .....	69
3. 3. 3 考察 .....	76
(1) 常温強度の変化に関する組織劣化の観点からの考察 .....	76
(2) クリープ強度の変化に関する組織劣化の観点からの考察 .....	77
(3) クリープ破断寿命に関する考察 .....	79
(4) 組織劣化挙動に関する考察 .....	84
(5) 0.2%耐力, 引張強さ, 硬さおよびクリープ強度に関する 組織劣化からの考察 .....	90
3. 4 小括 .....	94
参考文献 .....	95
4. ガスタービン動翼コーティング層の劣化 .....	97
4. 1 緒言 .....	97
4. 2 コーティングを施した実機動翼の劣化調査 .....	97
4. 2. 1 供試翼 .....	97
4. 2. 2 調査方法 .....	97
4. 2. 3 調査結果および検討 .....	99
4. 3. コーティング層の劣化現象のシミュレーション解析 .....	99
4. 3. 1 シミュレーション手法 .....	102

4. 3. 2 シミュレーション結果および考察 .....	106
(1) プリーチング形成の温度依存性 .....	106
(2) プリーチング形成の経時変化 .....	106
(3) プリーチング形成に及ぼす温度勾配の影響 .....	109
(4) プリーチング形成の方位依存性 .....	109
4. 4 小括 .....	112
参考文献 .....	112
5. 動翼材 IN738LC のクリープ劣化・損傷の回復挙動 .....	115
5. 1 緒言 .....	115
5. 2 実験方法 .....	115
5. 3 実験結果および考察 .....	116
5. 3. 1 再熱処理後のクリープ強度に及ぼすクリープ歪の影響 .....	116
5. 3. 2 再熱処理後の組織に及ぼすクリープ歪の影響 .....	116
5. 4 小括 .....	121
参考文献 .....	123
6. 実機部品への劣化現象解析の応用 (組織変化にもとづく実機メタル温度推定) ----	125
6. 1 緒言 .....	125
6. 2 組織変化に及ぼす応力の影響 .....	125
6. 2. 1 供試材 .....	125
6. 2. 2 実験結果および考察 .....	126
6. 3 メタル温度推定法の提案 .....	126
6. 3. 1 推定方法および推定結果 .....	126
6. 3. 2 推定精度に及ぼす時効時間の影響 .....	131
6. 3. 3 推定精度に及ぼす時効温度の影響 .....	135
6. 4 実機翼への応用 .....	137
6. 4. 1 実験方法 .....	137
6. 4. 2 実験結果 .....	140
6. 4. 3 考察 .....	140
6. 5 小括 .....	142
参考文献 .....	143
7. 総括 .....	145



# 1. 緒論

## 1. 1 まえがき

蒸気タービンを用いた実用火力発電プラントの熱効率は現状 38~39%であり、蒸気の高圧高圧化を図った超超臨界圧プラントにおいても約 40%である。これに対して、ガスタービンに廃熱回収ボイラーおよび蒸気タービンを組み合わせたコンバインドサイクル発電プラントは、現有機種 1100°C級のガスタービンを採用し LNG を燃料としたプラントですでに 43~44%の運転実績を得ている。また、現在建設中のガスタービンでは、燃焼ガス温度が 1300°C級まで上がり、熱効率は 48% を超えるといわれている。この高効率・省エネルギーに加えて、燃料の多様化、運用の柔軟性、環境適合性の観点からも、今後の新設プラントの主流となりつつあるコンバインドサイクルの中核をなすのがガスタービンであり、上記要求を満たすため、今後ますます高温化、大容量化を図る傾向にある<sup>1), 2)</sup>。

このコンバインドサイクル発電の時代を築いた大きな原動力は、その熱効率の高さもさることながら、近年とみに進歩したガスタービンの機器としての信頼性の向上である。ミドルロード用を中心として、今後ますます信頼性の向上、稼働率の向上、加えて定検間隔および部品寿命の延長に対する要求は増すものと考えられる。

ところで、ガスタービンは燃焼ガスを駆動流体として用いることから、燃焼ガスの通路部に当たる燃焼器ライナー、トランジションピース、静翼、動翼は非常に過酷な環境下で使用されている。このため、Ni 基あるいは Co 基の超合金が用いられているが<sup>3)~5)</sup>、金属材料としての耐熱・耐雰囲気使用限界付近に達していることから、運転の初期段階においても著しい損傷が生じている<sup>4), 6), 7)</sup>。このため、実機の劣化・損傷状態を正確に把握し、補修を含めた部品管理基準へ反映させるとともに、精度の高い寿命予測技術の開発が望まれている。

本研究では、ガスタービン高温部品の余寿命評価技術開発の基盤技術研究の一環として、材料の経年劣化が顕著に生じ、余寿命を評価する上においてその影響を無視し得ないと考えられるトランジションピースと初段動翼の材料劣化について検討した。まず、破壊あるいは非破壊調査結果をもとに、これらの部品の劣化・損傷の実態を明らかにした。つぎに、人工劣化材を作成して実機で生じた劣化を再現し、その挙動を組織変化の観点から考察するとともに、組織と機械的性質あるいは寿命とを関係づけるための解析を行った。



## 1. 2 火力発電機器における寿命診断技術の現状とガスタービンへの展開

日本国内の火力発電設備は老朽化が進み、設計段階で見込まれる寿命の $10^5$  h を超えて運転されている、いわゆる経年火力に相当するものが全体の6割強となっている。このような状況のもとで、信頼性を確保しつつ寿命を延伸するために、余寿命評価技術に関する研究が、特に、蒸気タービン、ボイラ等に対してなされてきた。この成果は、定期点検の合理化にも反映されている。昭和62年5月に通産省資源エネルギー庁公益部長通達「電気事業法第47条による定期検査の時期変更承認等の運用について」が出されたことにより、それまで経年火力のボイラ設備では1年毎、タービン設備では2年毎に定期点検の実施が義務づけられていたが、適切な余寿命評価により十分に余寿命があると確認された場合に限り、新設火力と同様、それぞれ2年および4年まで定期点検を延伸できることとなった<sup>8)</sup>。

従来の火力機器に対してコンバインド発電用ガスタービンでは、現状  $10^4$  h 以内のプラントに対しては2年毎の、また、これ以上運転に供したプラントは1年毎の定期検査が義務づけられており、燃焼器に関しては、法的規制というよりは機器の信頼性の観点から1年毎に実施されているのが現状である。現在、この定期検査の間隔を燃焼器点検は2年、ガスタービン本体は3年に延ばすための技術的検討が行われている。しかし、新規プラントに対しては可能としても、経年プラントに対し定検間隔の延伸を実現するためには、部材の劣化損傷を正確に評価し、次回定検までの信頼性を保証する余寿命評価技術が必要と考えられる。

ところで、経年火力の余寿命評価技術は、使用寿命の延伸対策と定検時期の合理化の2つの技術に分類できる。前者の技術は、的確に長期保全計画に反映させるために高い精度での評価が必要となるが、後者は、次回定検まで無事故であることを予測することが技術的観点からの目標となる。Fig.1.1 に従来の余寿命推定手法の構成と流れ<sup>9)</sup>を示す。これは資源エネルギー庁通達にみられるとおり、後者の目的に沿った方法であり、精度よりも信頼性を重視したものといえる。前者に関する検討も、通産省が(財)発電設備技術検査協会に委託し、昭和63年度より5年計画で進められている「設備診断技術実証試験」プロジェクトの中で行われている。この検討結果は追って報告されることとなろうが、現状のボイラやタービンロータに関する技術レベルとして予測値の倍・半分 (Factor of 2) の評価精度は保証する結果となるものと思われる<sup>10)</sup>。

これらの対象機器は、き裂を許容しない範囲で用いることを建前としており、検出可能な長さ 0.1mm 程度のき裂の発生をもって寿命としている。このような機器に対しては、倍・半分程度の予測精度で十分に目的が達成されと考えられる。しかし、ガスタービンにおいては、より過酷な高温の燃焼ガス雰囲気中において材料が極限状態におかれ、その寿命も4年から6年と非常に短く、かつ、数mmのマクロなき裂を許容した状態で使用することを

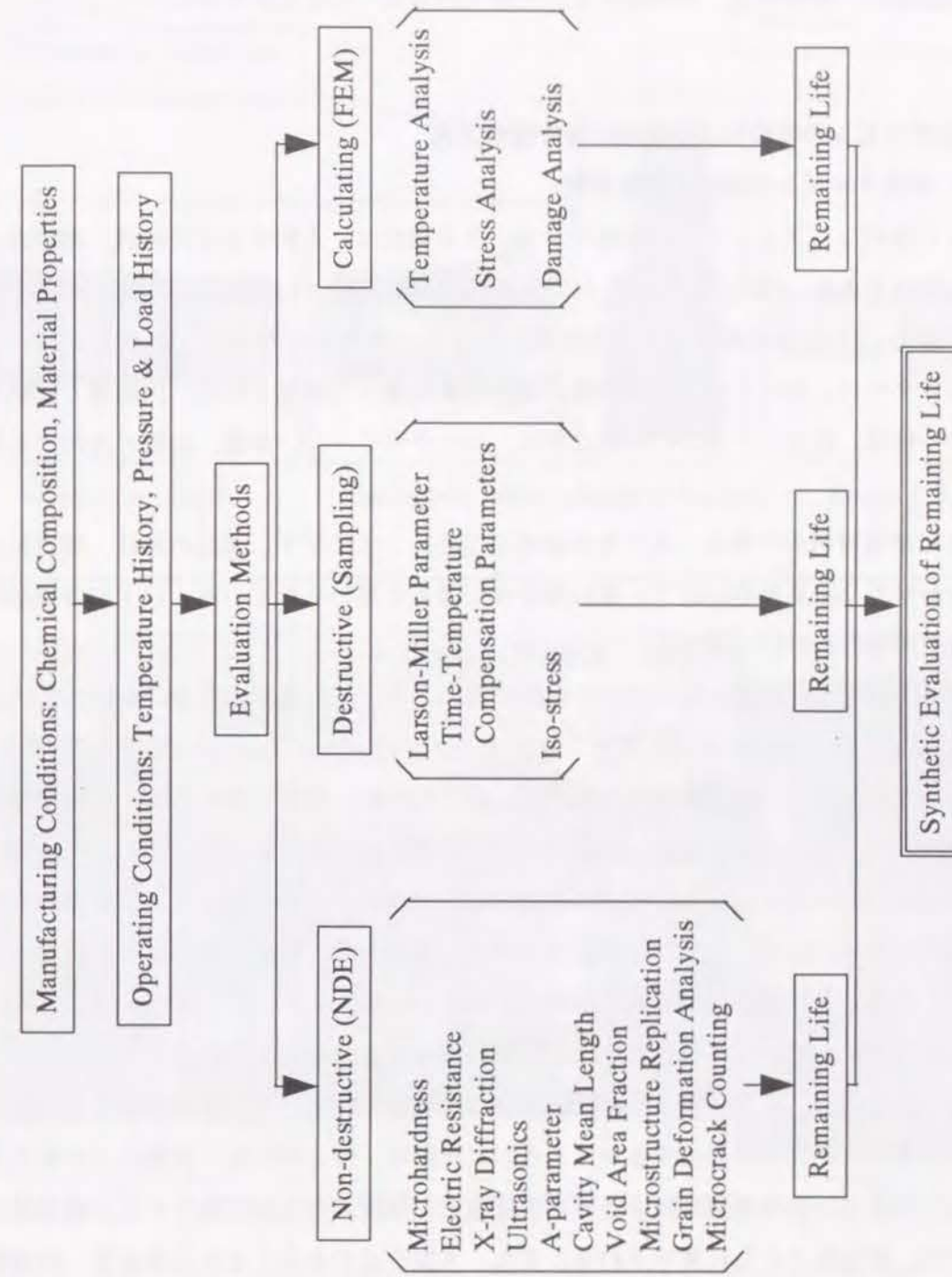


Fig. 1.1 経年火力発電設備の余寿命評価法の構成と流れ<sup>9)</sup>



余儀なくされている。したがって、点検のたびに事故が発生する直前の状態にある損傷箇所が検出され、補修を行う必要が多々生じている。このようなガスタービン部位に対し、点検間隔の延伸あるいは寿命延長をも意図した寿命予測を行う必要がある場合、従来火力発電機に対する方法は、推定精度、信頼度とも不十分であるといわざるを得ない。

### 1. 3 ガスタービンの特徴および従来の保守管理方法

#### 1. 3. 1 ガスタービンの構造と使用材料

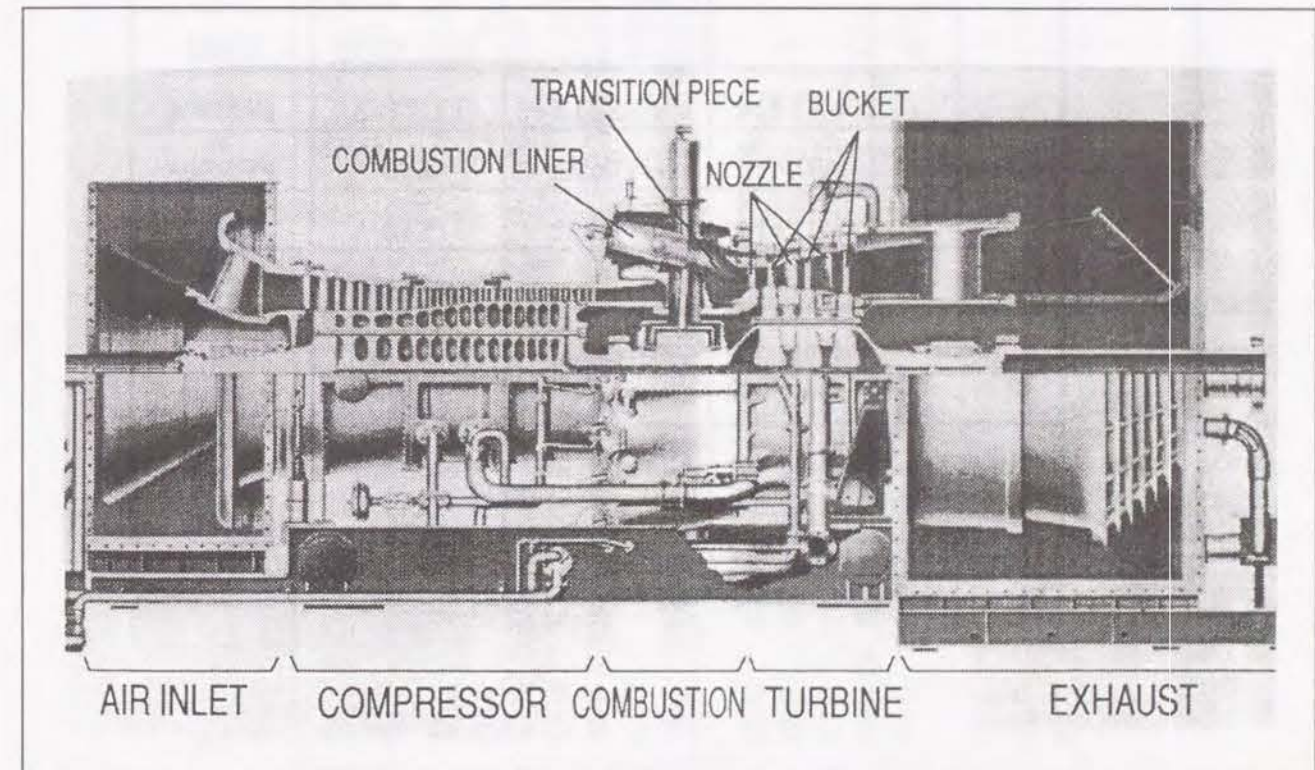
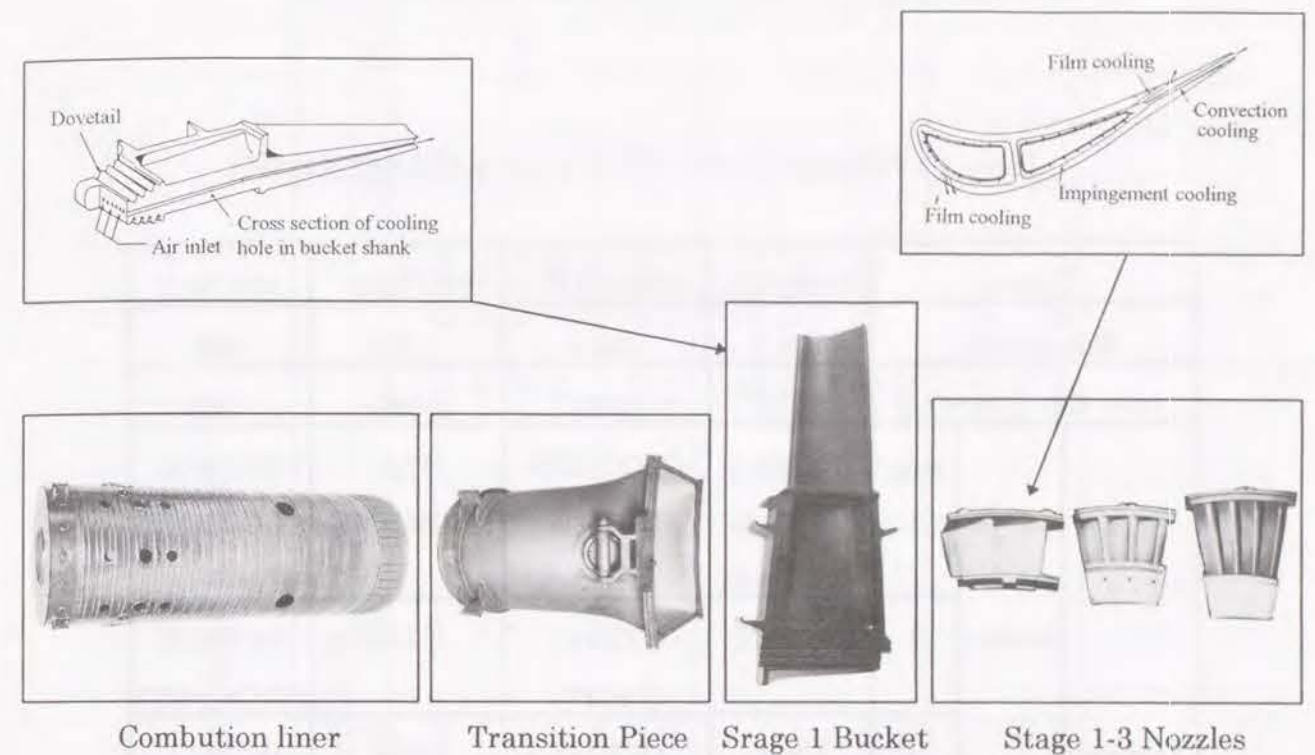
Fig.1.2 に代表的なガスタービンの構造を示す。その構成は、大別すると圧縮機、燃焼器、タービンに区分できる。外気から吸引した空気は、圧縮機で約 11~16 の圧縮比に圧縮されて燃焼器に移る。この燃焼器のライナ部で燃料とともに燃焼したガスは、トランジションピースによりタービン部へと導かれ、動翼および静翼を通して排気される。圧縮機で圧縮された空気の一部は、直接タービンにも供給され、ロータホイール、静翼、動翼の冷却にも用いられる。

Table 1.1 に使用材料の一例を、またその組成を Table 1.2 に示す。部品の形状、構造および用途に合わせて Ni 基あるいは Co 基の超合金が数多く用いられている。以下に各部品に要求される材料特性について述べる。

燃焼器ライナでは、圧縮機からの空気を燃焼に用いるとともに基材の冷却にも用いている。また、内表面には  $ZrO_2/Y_2O_3$  による遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating, TBC) を施していることもあり、基材温度は比較的低い。このため、薄板で曲げ加工、溶接ができ、かつある程度高温強度と耐酸化性、耐高サイクル疲労強度が要求されている。

これに対して、トランジションピースは冷却構造をとりにくく直接高温ガスに曝されることから基材温度は高いため、加工性、溶接性に加え、高温強度、耐酸化性、耐エロージョン性等が要求される。これらの要求を満たすものとして Hastelloy X が広く用いられている。

静翼は、燃焼器からでたガスを最適角度で動翼に導く働きをしており、メタル温度はタービンの中では最も高い。ガス圧による曲げ応力と冷却構造を採用していることから内外の温度差による定常的な熱応力が発生するが、とりわけ起動時・停止時に生じる熱応力が最も重要である。このため、初段静翼ではクリープ強度以上に熱疲労あるいは低サイクル疲労強度が、耐酸化性、耐食性ととも要求される。また、大型部品であることから铸造性、溶接補修性も要求されている。したがって、設計思想上、起動停止にともなう熱応力によるき裂発生を不可避的なものと考え、き裂部を溶接によって補修することを前提に、溶接性を重視した材料選択がなされる場合もある。Co 基合金 FSX414 はこの部類に属すると考えられる。



Cut View of Gas Turbine

Fig.1.2 代表的なガスタービンの構造



Table 1.1 代表的なガスタービンとその高温部品の使用材料例

Type	MS9001E	MS9001FA	MW701D	MW701F	
	Power(MW)	108.8	226.5	116.9	220
Inlet Gas Temp(°C)	1085	1288	1085	1260	
	Turbine	Stg. 1 (Pt Plate + Al Pack)	IN738LC	GTD111DS	U720
			(CoCrAlY	(NiCoCrAlY)	(NiCoCrAlY)
			+ Al Pack)		
Bucket 2		IN738LC	GTD111	U720	IN738LC
			(CoCrY)		(NiCoCrAlY)
3		U500	GTD111	U520	IN738LC
			(Cr Pack)		
4	-	-	Inco X750	U520	
Nozzle 1	FSX414	FSX414	ECY768	ECY768	
2	FSX414	GTD222	X45	ECY768	
3	FSX414	GTD222	X45	X45	
4	-	-	LCN155	X45	
Liner	Hast. X	Hast. X	Hast. X	Hast. X	
	(TBC)	(TBC)	(TBC)	(TBC)	
Transition Piece	Hast. X	Nimonic 263	Tomilloy	Tomilloy	
	(TBC)	(TBC)	(TBC)	(TBC)	

( ) : Coating Material, Hast. X : Hastelloy X, DS : Directional Solidified  
TBC : Thermal Barrier Coating(ZrO<sub>2</sub> / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Table 1.2 代表的なガスタービン高温部品の使用材料の組成

Component	Nominal Composition (%)														
	Cr	Ni	Co	Fe	W	Mo	Ti	Al	Nb	V	C	B	Ta	Zr	
Buckets															
U500	18.5	Bal.	18.5	-	-	4.00	3.00	3.00	-	-	0.07	0.006	-	-	
U520	19.0	Bal.	12.0	-	1.0	6.00	3.00	2.00	-	-	0.05	0.005	-	-	
U720	17.9	Bal.	14.7	-	1.3	3.00	5.00	2.50	-	-	0.03	0.033	-	0.03	
Rene77	15.0	Bal.	17.0	-	-	5.30	3.35	4.25	-	-	0.07	0.020	-	-	
IN738	16.0	Bal.	8.3	0.2	2.6	1.75	3.40	3.40	0.9	-	0.10	0.001	1.75	-	
GTD111	14.0	Bal.	9.5	-	3.8	1.50	4.90	3.00	-	-	0.10	0.010	2.80	-	
InconelX750	15.5	Bal.	-	7.0	-	-	2.50	0.70	1.0	-	0.04	-	-	-	
Nozzles															
X45	25.0	10.0	Bal.	1.0	8.0	-	-	-	-	-	0.25	0.010	-	-	
FSX414	29.0	10.0	Bal.	1.0	7.0	-	-	-	-	-	0.25	0.010	-	-	
LCN155	21.0	20.0	20.0	Bal.	2.5	3.00	-	-	-	-	0.20	-	-	-	
GTD222	22.5	Bal.	19.0	-	2.0	-	2.30	1.20	0.8	-	0.10	0.008	1.00	-	
ECY768	24.0	10.0	Bal.	-	7.0	-	0.25	0.18	-	-	0.60	-	3.50	-	
Combustors															
Hast.X	22.0	Bal.	1.5	1.9	0.7	9.00	-	-	-	-	0.07	0.005	-	-	
Nim.263	20.0	Bal.	20.0	0.4	-	6.00	2.10	0.40	-	-	0.06	-	-	-	
Tomilloy	21.4	Bal.	8.2	-	3.0	9.30	0.30	0.96	-	-	0.06	0.003	-	-	



動翼は、ガスタービンの高温部品の中でも変動する温度、応力、環境の組合せを受け、最も過酷な条件で用いられる部品である<sup>3)</sup>。このため高温において安定な析出相である $\gamma'$ 相 [Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)]で析出強化したNi基の铸造合金が用いられている。発電用ガスタービンでは高温腐食あるいは酸化の問題があるので、コーティングを施し用いられている。ただし、コーティングが寿命に達した後は基材も腐食を受けることからある程度の耐食性が必要であり、強度とのバランスを図りつつCrを14~16%程度まで添加した材料が用いられている。回転部品であることから、他の部品と異なり遠心力に垂直な方向に生じるき裂は基本的には許容していない。このため、蒸気タービンの動翼と類似した考え方で運転に供している部品と言える。Fig.1.3に動翼材の耐熱温度の歴史<sup>3)</sup>を示す。燃焼ガス温度(タービン入口温度)の変遷を併せて示したが、一部冷却技術の向上によるガス温度の飛躍的上昇が認められるものの、材料開発による耐熱強度の向上がまさにタービン入口温度の上昇をもたらしてきたと言っても過言ではない。

### 1. 3. 2 ガスタービンの従来の保守・管理方法

現在、コンバインドサイクル発電に用いられているガスタービンの高温部品は、運転の極めて初期から顕著な損傷が生じている。このため、従来火力はき裂等の欠陥を許容しないのに対し、ガスタービンでは定期検査の際に検出された欠陥は補修を行うが、ある規準以下の欠陥に対しては補修しないで用いる、損傷許容設計の考え方が導入されている。

ガスタービンの点検・補修および部品交換時期は、機種、運転方法、使用燃料だけでなく、

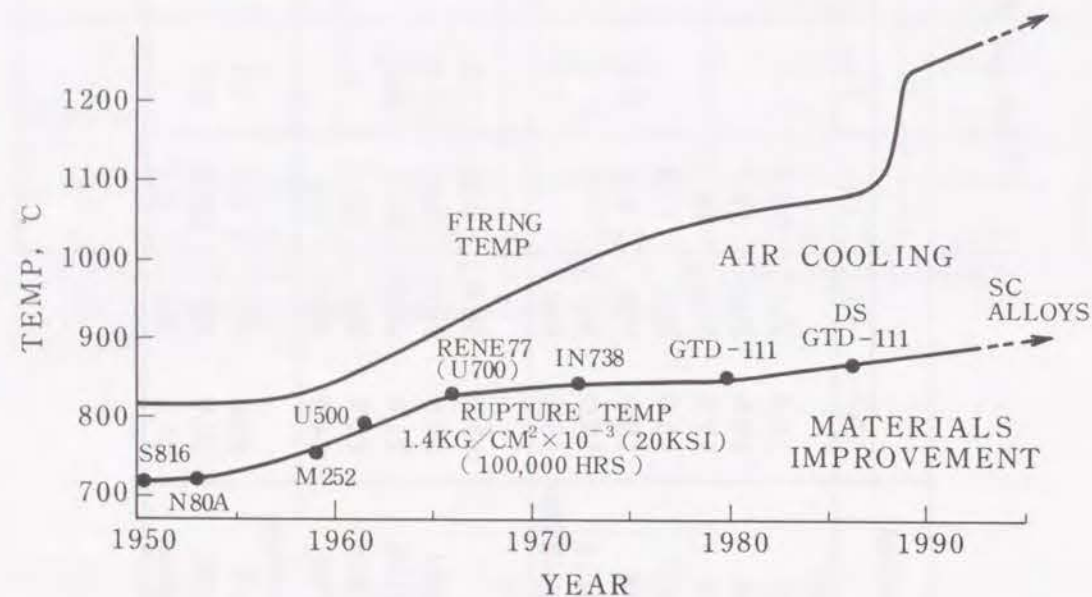


Fig.1.3 燃焼ガス温度と動翼材の変遷の歴史<sup>3)</sup>

大気より吸引した空気を冷却気体に用いていることから、プラントの立地環境によっても大きく変わってくる。したがって、画一的な寿命予測が非常に困難である。現状行われている管理は、設計段階で決まるクリープあるいは疲労寿命と実機の運転・立地上の要件により設定される寿命をベースに、同一機種・同一運転形態をとるガスタービンを分類し、各グループの先行機の実績を用いて設計寿命を補正し、それにもとづいて後続機の管理を行う手法が執られている。ここで言う設計寿命については、新材の材料データベースを用いてかなり単純化したモデルのもとで計算が行われており、運転中の複雑な現象、たとえば材料劣化の影響などは考慮されていない。このため、かなりの安全係数をかけた設定となっている<sup>11)</sup>。また、グループ分けについてもかなり大まかな分類がなされていることから、極めて保守的な安全サイドの管理を行っているのが現状である。

ガスタービンの高温部品には、高価な超合金が用いられているにもかかわらずその劣化損傷は顕著であり、寿命は極めて短い。このため、その寿命延伸が望まれている。また、点検あるいは補修に要するメンテナンスコストも増額の一途をたどっており、効率面のメリットを相殺するまでも至っている。このため、信頼性向上を目的とした診断技術に加えて、メンテナンスコスト低減を視野に入れ、補修基準をゆるめて補修量の低減を計るか、あるいは定検間隔延長による点検回数の低減に結びつく精度の高い診断技術の開発が望まれている。

### 1. 4 ガスタービン部品の材料劣化に関する従来の研究

ガスタービンに用いられている超合金に関する研究は、ガスタービンの入口温度の上昇あるいは使用燃料の多様化に伴い、より耐熱性の優れた合金開発のための組成・製法、開発された合金の高温下における強化メカニズムあるいはトラブルに起因する対策等、多くの研究がなされている。

たとえば、動翼材の材料劣化に関して、耐熱温度の上昇とともに、その高温強度と併せて高温における組織の安定性をはかることを目的とした研究が注目される。高温で長時間使用すると $\sigma$ 相等の脆化相が析出しクリープ強度を著しく低下させる<sup>12)~14)</sup>ことから、この析出の有無を確認する試験、あるいは $\gamma'$ 相および炭化物の粒界・粒内の析出とその成長挙動に関する研究がなされている<sup>12)</sup>。しかし、 $\sigma$ 相に関してはPHACOMPと呼ばれる相計算法<sup>13)</sup>が開発され、合金組成からその析出の予測が可能となったこともあり、IN738LC以降新しく開発された合金に関してはこの析出に関する報告はみあたらない。

成長挙動に関しては、主強化相である $\gamma'$ 相に着目した研究が多い。Ardell と Nicholson



は、 $\gamma'$ 相含有量の少ない単純な Ni-Al の 2 元系合金において  $\gamma'$ 相の成長が Lifshitz, Slyozov<sup>15)</sup>, Wagner<sup>16)</sup> の体積拡散理論に従うことを示しており<sup>17)</sup>, Chellman と Ardell は、本理論が  $\gamma'$ 相の含有率の高い合金においても成り立つことを示している<sup>18)</sup>。しかし、Stevens と Flewitt はこの理論を 750°C および 850°C で時効した IN738LC 材に<sup>19)</sup>, また、Verma と Allen は、827°C と 952°C で 900h の試験を行い<sup>20)</sup> 適用を試みたが、その不均一な  $\gamma'$ 相の分布のため必ずしも良い一致を見出していない。彼らは、成長速度に及ぼす応力の影響も併せて検討している。しかし、Stevens らは応力の影響が認められないとしているのに対し、Verma らは応力による加速、特に微細な  $\gamma'$ 相の成長を加速することを報告しており、両者の間に不一致が見られる。Aurrecoechea と Brentnal は Mar-M421 の動翼を用い  $\gamma'$ 相の成長則を利用して実機の温度分布を計測する試みを行っている。ここでは、 $\gamma'$ 相の形状の不規則性や応力の影響による rafting が生じた場合など、 $\gamma'$ 相のサイズ分布が不均一な場合には適用は難しいとの評価を行っているが、平均メタル温度計測法としての適用の可能性はあることを示唆している<sup>21)</sup>。

組織変化と強度の相関に関する研究としては、薄田らによる Ni 基  $\gamma'$ 相析出強化型合金 Inconel 700, Inconel X-750, Udimet 520, Udimet 710 あるいは IN738X を用いた長時間加熱時の劣化挙動に関する報告がある<sup>4), 22) ~ 24)</sup>。長時間加熱による組織変化により引張強さ、クリープ強度および靱性が低下することを示し、使用過程における材質変化を正しく理解することの重要性を示している。ここでは、使用翼を用いた短時間のクリープ破断試験、翼材内面および表面のマイクロ組織観察、シャルピー衝撃試験を行うことを提唱しているが、組織と強度の相関については述べられていない。

運転中に生じるクリープ損傷に関しては、クリープボイドに関する研究が認められる。McLean と Tipler は、IN738LC について 850°C、250MPa および 170MPa のクリープ試験を行い、クリープボイドの形成はその寿命の末期 10~15% の期間において形成されることを述べている。また、表面き裂はクリープの比較的初期に発生するが、破断とは関係せず、常に粒界クリープボイドがリンクして破断に至ることを明らかにしている<sup>25)</sup>。Woodford は、雰囲気中の酸素あるいは硫黄は、その分圧が非常に小さい場合でも表層部の粒界脆化が生じ、引張延性の低下とクリープ寿命の低下をきたすことを明らかにしている<sup>26)</sup>。Embley と Kallianpur は、この環境脆化によるクリープ試験中の表面き裂が、長時間クリープ試験を行うほど重要となることを強調している。この表面き裂は第 3 次クリープが開始する約 1% のクリープ歪で生じるがこの歪量は温度が高くなるほど低下することから、き裂発生時期は 0.5% 歪を目安と考えるべきであると述べている<sup>27)</sup>。

薄田らあるいは McLean らは実機運転に供した翼の回復処理に関しても検討している。

薄田らは、約 30000h 運転した X750 の翼に再熱処理を施したところ新翼あるいは時効前の状態に回復した旨を述べている<sup>21)</sup>。しかし、McLean らは、23000h の実機運転翼に標準の熱処理を施したところ、ラプチャー寿命の回復が認められたものの新材レベルまでは回復しなかったことを明らかにしている。ここでは、クリープ中断材を用いた HIP (Hot Isostatic Pressing) の効果の検討も行っているが、HIP がクリープボイドを閉じる効果は認められたものの HIP によるクリープ寿命の顕著な改善は得られていない<sup>25)</sup>。

余寿命評価技術に関する研究としては、解析にもとづく評価法が中心である。ここでは通常の設計寿命評価に、非破壊で求めた材料劣化の情報を取り入れ補正をかける手法が検討されている。しかし、Hoffelner は、この設計寿命の不確かさについて論じ、余寿命評価への適用の問題点を次のように述べている<sup>28)</sup>。設計寿命はグループ全体の許容起動回数や許容運転時間を与えるもので、材料データベースの下限値を用い標準的な運転形態と代表的な負荷状態をもとに設定されている。このため内在する問題点として、通常用いる弾性解析、解析結果から等価応力への換算、新材のデータベースの下限値を用いた評価、クリープと疲労が重畳する場合の線形損傷則を用いた評価等の不十分あるいは不合理な点を指摘している。Viswanathan も余寿命予測の不確かさの要因として、(1)新材のデータのばらつき、(2)温度・応力の不確かさ、(3)腐食あるいはコーティングの影響、(4)運転中の劣化、(5)線形損傷則の仮定に内在する誤差を挙げている。ここでは、クリープ寿命消費を非破壊で求める手法として、 $\gamma'$ 相の粗大化と粒界ボイドの形成の 2 つの指標を提案している。ただ、あくまでも寿命消費の観点からこれらの現象がいかに変化するかという定性的な情報としてであり、定量的なデータは不足していること、また、 $\gamma'$ 相サイズをラプチャー強度の直接的な測定指標として使うことは難しいとし、間接的に関心のある部位の平均運転温度の指標として用いることにとどまっている。また、クリープボイドに関しても運転中に蓄積した損傷の一部の現象を見ているにすぎないことから、破断寿命に及ぼす効果を見ることは難しいとしている。期待できる手法としては、現状は破壊調査による高温腐食の程度を調べたり、翼の交換に繋がる限界き裂サイズの判定に限られているが、レプリカ法により進行中の損傷の定量的な解釈ができるようになれば、組織観察は余寿命予測に非常に有効であるとしている。事実、実機メンテナンスを行うにおいて、組織変化は余寿命との相関が有り得ると考えられているが、実際のところは再生処理の時期を含めた定性的評価に用いられるに留まっている<sup>4)</sup>。

Castillo と Koul はクリープ破断寿命予測法のレビューを行っている。ここでは、Larson-Miller Parameter, Life Fraction Rule, Monkman-Grant Relationship,  $\theta$ -Projection Concept にもとづいて IN100 および IN738LC の新材および実機運転に供した劣化材の評価を行っている。この結果、新材と劣化材ではクリープ挙動が異なり、破壊の機構に変化が認



められる。このため、いずれの手法も材料の劣化度に合わせてクリープ曲線の修正を行えば適用可能であることを示し、組織変化の影響に関するモデリングおよび修正手法の必要性を説いている<sup>29)</sup>。

Hastelloy Xの材質劣化に関しては、Lai<sup>30)</sup>が650°Cおよび760°Cで8000hまでの時効試験を行い、常温における硬さの上昇と衝撃値の低下を、Matthews<sup>31)</sup>は、引張延性の低下を報告している。また、Tawancy<sup>32)</sup>は、540°C、650°C、760°C、870°Cでの時効試験にもとづき各々の時効温度で析出する析出相の観察を行い、時効硬化の生じた650°Cと760°Cの時効では $\sigma$ 相の析出に、870°Cでは $\mu$ 相の析出に起因することを報告している。薄田らは、850°Cと950°Cで10000hまでの時効を行った Hastelloy X の引張り、硬さ、および950°Cにおけるクリープ破断試験を行っている。その結果、最初の100h で粒界および粒内に主に炭化物  $M_6C$  が析出し、それ以後では凝集粗大化する。硬さは未時効材に比較し硬化しており、クリープ破断寿命は850°Cの時効では3000h でいったん寿命は延び、それ以後低下する。950°Cの時効では時効とともに単純に寿命は短くなる傾向を認めている<sup>33)</sup>。しかしこれらの組織変化を定量的に評価し、強度特性と関連づけた研究はなされていない。

## 1. 5 本研究の目的と特徴

1.3.2 項において述べた現状の問題点を解決し、種々の実用上の要望に応じるためには、新材のデータベースを用い単純条件下における解析結果に大きなマージンを持たせた安全寿命設計ではなく、材料劣化を考慮したデータベースを用い、実機に合わせた解析結果にもとづき極力マージンを落とすことが必須である。加えて fail safe 的な考えを導入した寿命設定およびグループ管理的な寿命設定を個別管理にもとづくきめ細かな寿命設定に変更することが重要であると考えられる。

このような新しい管理体制を実現するための研究としては、第1に実働プラントの機器部材において実際に生じる劣化・損傷の実体を詳細に調査し、その知見を実験室レベルで行う寿命診断に供すること、第2に寿命評価の基盤となる論理的な解析方法の確立とそれに必要なデータベースの構築をはかることが必要である。

従って、本研究における上記のとり組み方としては、本研究の対象となる部材に関して、まず実機部位の劣化調査を行い、実際に生じる劣化損傷の実体を明らかにすることを最優先事項とする。次に、その代表材料について、実験室での劣化シミュレーション試験および劣化解析方法の確立をはかることを主眼とする。以下に、本研究の目的と特徴を述べる。

### 1. 5. 1 本研究の目的

ガスタービン高温部品のうち、実機環境下における材質劣化がその寿命決定の主因子と考えられる燃焼器トランジションピースおよび動翼を対象部品とする。ここではその寿命評価技術開発の基盤研究の一環として、これらの部品に用いられている Ni 基固溶強化型合金 Hastelloy X、Ni 基 $\gamma'$ 相析出強化型合金 IN738LC および耐高温腐食・酸化用に動翼に施されている Pt-Al コーティングの劣化機構を解明するとともに、これらの結果を用いて実機で生じる現象を明らかにすることを目的とする。

この目的を達成するための本研究の基本的考え方および特徴は以下のとおりである。

### 1. 5. 2 本研究の特徴

ガスタービンの高温部品は、劣化・損傷が極めて短時間の運転で顕著に現れる。このことをかんがみ、まず、従来の非破壊、破壊、解析の各段階での個別的評価の直列型組立により構築された評価手法を改め、部品あるいは部位毎にその劣化・損傷の実態にもとづく寿命の定義づけを行い、単一の評価手法にもとづく診断を行う。また、実機の複雑な負荷および環境条件に対処する考え方としては、定期検査時に行う非破壊あるいは破壊評価技術を用いて部材の劣化・損傷状態を定量的に計測し、その情報にもとづいて現状の評価と次回検査時までの劣化・損傷量の予測を行う。この場合、予測と現実とを定期検査毎に照合し、両者の値が相違する場合には予測方法に補正を加えることにより予測精度の順次向上を図り、精度の高い次元での最終寿命の予測を可能とする逆問題解析的手法に則り行うものである。ここでは、現象に応じて過去の類似の知識や定期検査による情報を活用して予測する傾向解析的手法も取り入れ、寿命予測だけでなく運転形態の変化にともなう損傷のメカニズムのチェック等にも活用する。

ところで、Fig.1.4 に材料劣化と損傷の関係を劣化の経時変化曲線とクリープ曲線の関係として模式的に示す。機器の寿命は力学的負荷による損傷により生じる。しかし、材料、温度、応力が決まれば一義的に決まる損傷曲線に対し、その損傷の限界値は雰囲気環境との反応に起因する材料組織・構造の変化による材料劣化により決定される。ここで扱うガスタービンのトランジションピースあるいは初段動翼は、応力レベルがその材料強度に比してかなり低く設計されている。また、これらの材料の特徴として、クリープポイドはクリープ寿命の末期でのみ顕著に観察されることから、機器寿命を考える場合その影響は無視しうると考える。このため、この材料劣化を正確に評価することが寿命を予測する上で重要な要素となっている。

本研究では、これらのことをかんがみ、トランジションピースおよび動翼部材に対し定検



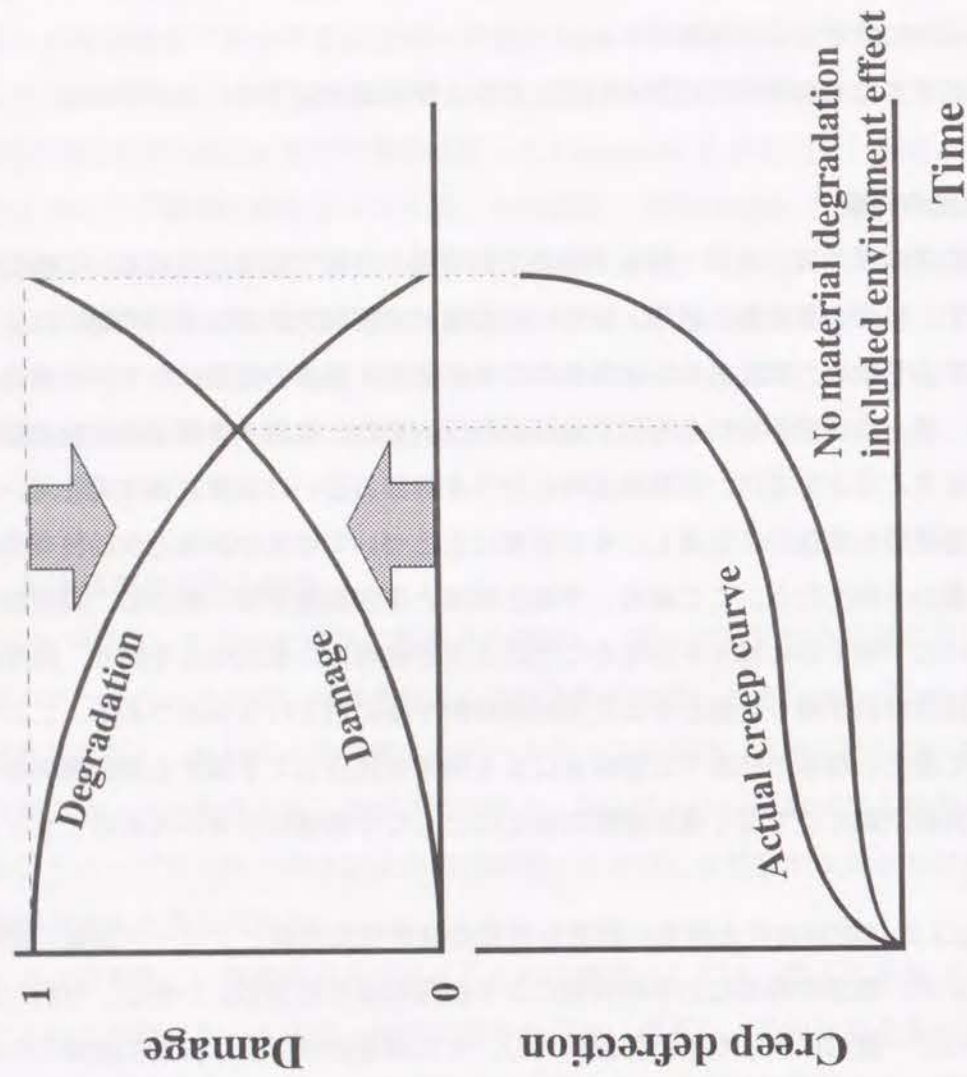


Fig.1.4 本研究における劣化と損傷の考え方

時に行った非破壊あるいは破壊試験の結果をもとに解析した劣化・損傷挙動について述べるとともに、その評価手法についての基礎的検討を行う。

## 1.6 本研究の概要

本論文は7章よりなる。以下に各章の概要を記す。

第1章「緒論」では、本研究の背景として、高温構造材料に関する寿命診断技術の現状および問題点、ガスタービンに関する現用保守管理方法、寿命診断技術開発の基本構想、構造および部品の材料劣化に関する従来の研究を概説した後、本研究の目的および意義、さらに本研究の内容について概説する。

第2章「トランジションピースの材料劣化」では、燃焼器トランジションピースに用いられているNi基合金 Hastelloy X の実機運転時の熱履歴による時効現象の解明を試みる。本材料は、固溶強化型合金であり、未使用状態では未固溶の炭化物が若干認められる程度であるが、時効（運転）とともに粒界あるいは粒内に炭化物あるいは金属間化合物が析出し、強度の変化が生じる。ここでは、粒界あるいは粒内に析出した析出物の常温あるいは高温の強度に及ぼす影響を明らかにし、そのメカニズムについて考察するとともに、組織からこの強度を推定する式を提案する。供試材としては、750、800、850、900℃の4温度で最大10000hまでの時効材およびクリープ試験中断材あるいは破断材を用いる。

第3章「動翼の材料劣化」では、動翼に用いているNi基超合金 IN738LC の実機運転時の熱履歴による過時効現象を把握し、組織変化の定量的把握と速度解析、組織と強度の相関および組織変化から予測した強度変化と実強度との相関から再度この過時効挙動の検討を行う。ここでは、IN738LC の主強化相である金属間化合物  $\gamma'$  相  $[\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})]$  に着目する。溶体化処理後時効熱処理を施し実機運転に供することから Hastelloy X と異なり、運転前にはほとんどの析出が終わっており、また、その体積率も約40%と高い。この場合の  $\gamma'$  相の成長挙動およびその強度に及ぼす影響については、750~900℃で、24000hまでの過時効材、クリープ試験中断材あるいは破断材を用いる。

第4章「動翼コーティング層の劣化」では、まず動翼の耐食寿命を支配するコーティング層の劣化現象の解析を行う。ここでは、実機運転に供したPt-Alコーティング翼を用いる。この調査から、コーティング層中のAlが基材へ拡散して生じるAlリッチな板状の劣化相を、コーティング寿命を判定する指標として提案する。さらに、Alクラスターの拡散に関するモデルを考案し、モンテカルロシミュレーションにより解析を行い、この劣化相を再現する手法を提案する。また、このシミュレーションを用いて逆問題解析的に実機現象の解析を試



みる。

第5章「動翼材 IN738LC クリープ劣化・損傷の回復挙動」では、コーティング層が寿命に達した場合、リコーティングを施して再度実機運転に供する。この場合、リコーティング後、溶体化と時効の熱処理を再度施す。ここでは、この熱処理がクリープ損傷を受けた動翼の回復に及ぼす影響の検討を行うとともに、動翼の寿命に及ぼす影響についても考察する。

第6章「実機部品への劣化現象解析の応用」では、複雑な流れ場で用いられ、実機の温度計測あるいは解析が難しい動翼に対し、 $\gamma'$ 相の成長挙動から実機のメタル温度を予測する方法を検討する。ここでは、第3章の過時効材の結果を用いて温度推定精度の検討を行うとともに、実機運転に供した翼の温度分布を求め、汎用解析プログラムを用い解析した結果との比較から、温度解析の精度の検討あるいは逆問題解析的に実機の劣化現象の解析を試みる。

第7章「総括」では、各章で得られた結果を総括する。

#### 参考文献

- 1) R.Farmer, "Combined Cycle Power: Delivering New Levels of Net Plant Efficiency", Gas Turbine World, Vol.22, No.5(1992), pp.20-34.
- 2) I.Stambler, "EPRI Sees Combined Cycle as Power Plant of Choice", Gas Turbine World, Vol.22, No.5(1992), pp.35-40.
- 3) P.W.Schilke, A.M.Beltran, A.D.Foster and J.J.Pepe, "Advanced Gas turbine Materials and Coatings", GE Reference Library GER-3569C(1992), pp.1-19.
- 4) R.Viswanathan, "Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components", EPRI GS-7031(1990), pp.155-164.
- 5) I.Tsuji, "Superalloys for Land Base Gas Turbines in Japan", Superalloys Japan-US Seminar (1985), pp.259-270.
- 6) 初芝信次, "大型ガスタービンプラントの長期運転実績と診断・保守", 第18回 GTSJ ガスタービンセミナー資料集(1990), pp.65-72.
- 7) B.G.Steinberg, W.R.Perez-Daple, "Practical Approach to Gas Turbine Component Life Assessment - An Electric Utility's Perspective", Conf. Proceedings on Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, EPRI GS-7031(1990), pp.41-53.
- 8) 新田見実雄, 岡昌彦, "火力設備の定期検査時期変更承認等の運用", 火力原子力発電, Vol.40 (1989), pp.1096-1103.
- 9) 大谷隆一, "高温プラントにおける構造材料の余寿命評価技術に関する問題点と対策", 日本機学会論文集(A編), No.59, Vol.565(1993), pp.2019-2026.
- 10) 新田明人, "余寿命評価技術の現状と将来", 日本機学会材料力学部門講演会講演論文集, No.920-72(1992), pp.445-448.
- 11) J.Leopold, "ガスタービン", アリアンツ損傷予防ハンドブック(1991), 日本機械保険連盟.
- 12) D.M.Moon and F.J.Wall, "The Effect of Phase Instability on the High Temperature Stress Rupture Properties of Representative Nickel Base Superalloys", Int. Symp. on Structural Stability in Superalloys(1968), pp.115-133.
- 13) M.J.Donachie, Jr., "Relationship of Properties to Microstructure in Superalloys", Superalloys Source Book, ASM(1984), pp.102-111.
- 14) C.T.Sims, "Chapter 8: Prediction of Phase Composition", Superalloys II, John Wiley & Sons(1987), pp.217-240.
- 15) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov, "The kinetics of Precipitation From Supersaturated Solid Solutions", J. Phys. Chem. Solids, 19(1961), pp.35-50.
- 16) C.Wagner, "Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen (Ostwald Ripening)", Zeitschrift fuer elektrochemie, 65(1961), pp.581-591.
- 17) A.J.Ardell and R.B.Nicholson, "The Coarsening of Gamma Prime in Ni-Al Alloys", J. Phys. Chem. Solids, 27(1966), pp.1793-1804.
- 18) D.J.Chellman and A.J.Ardell, "The Coarsening of Gamma Prime Precipitates at Large Volume Fractions", Acta Metallurgica, 22(1974), pp.577-588.
- 19) R.A.Stevens and P.E.J.Flewitt, "The Effects of Gamma Prime Precipitates Coarsening During Isothermal Aging and Creep of the Nickel-Base Superalloy IN738", Mater. Sci. Eng., 37(1979), pp.237-247.
- 20) S.K.Verma, B.Panda, J.M.Allen, "Plastic Replication-A Viable NDE Technique For Monitoring Microstructural Degradation in Nickel-Based Superalloys", Conf. Proce. of Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, EPRI GS-7031(1990), pp.179-189.
- 21) J.M.Aurrecoechea and W.D.Brentnall, "Operating Temperature Estimation and Life Assessment of Turbine Blade Airfoils", Conf. Proce. of Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, EPRI GS-7031(1990), pp.165-177.
- 22) 薄田寛, 辻一郎, 河合久孝, 伊藤眸, "ガスタービン動翼の使用過程における材質評価", 三菱重工技報, Vol.14, No.3(1977), pp.117-124.



- 23) H.Susukida, I.Tsuji, H.Kawai, and H.Itoh, "Evaluation of Properties of Gas Turbine Materials in Long Time Operation ", JSME-GTSJ-ASME Joint Gas Turbine Congress, Paper No.61(1977), pp.1-8.
- 24) H.Susukida, Y.Sakumoto, I.Tsuji, and H.Kawai, "Strength and Microstructure of Nickel-base Superalloys after Long-term Heating", Mitsubishi Technical Bulletin No.86, June(1973).
- 25) M.McLean and H.R.Tipler, "Assessment of Damage Accumulation and Property Regeneration by Hot Isostatic Pressing and Heat Treatment of Laboratory-Tested and Service Exposed IN738LC", Superalloys 1984(1980), pp.73-82.
- 26) D.A.Woodford, "Gas Phase Embrittlement of Superalloys - Implications for Life Assessment", Conf. Proceedings on Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, EPRI GS-7031(1990), pp.97-102.
- 27) G.T.Embley and V.V.Kallianpur, "Long Term Creep of Gas Turbine Bucket Alloys", Proceedings on Conf. on Life Prediction for High-Temperature Gas Turbine Materials, EPRI AP-4477(1986), pp.5-1-5-27.
- 28) W.Hoffelner, "Lifetime Analysis of Highly Loaded Hot Section Components in Industrial Gas Turbines", Conf. Proce. of Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, EPRI GS-7031(1990), pp.35-39.
- 29) R.Castillo and A.K.Koul, "Factors Influencing the Residual Creep Life Prediction of Service Exposed Ni-Base Superalloy Components", Conf. Proce. of Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components, EPRI GS-7031(1990), pp.19-34.
- 30) G.Y.Lai, "An Investigation of the Thermal Stability of a Commercial Ni-Cr-Fe-Mo Alloy Hastelloy X", Met Tras. 9A(1978), pp.827-833.
- 31) S.J.Matthews, "Thermal Stability of Solid Solution Strengthened High Performance Alloys", in Proceedings of 3rd Int. Conf. on Superalloys(1976), pp.215-226.
- 32) H.M.Tawancy, "Long-term Aging Characteristics of Hastelloy X", J. Matr. Sci., 18 (1983), pp.2976-2986.
- 33) H.Susukida, I.Tsuji, H.Kawai, "Changes in the Properties of Solid Solution Hardened and Dispersion Strengthened Ni-Base Superalloys by Long Term Heating", MTB 122(1977), pp.1-10.

## 2. トランジションピースの材料劣化

### 2. 1 緒言

Hastelloy X は優れた耐酸化性、成形性および高温強度を有することから、ガスタービンあるいはジェットエンジンの燃焼器用材料および炉用耐熱材料として広く用いられている。この燃焼器は、燃焼ガスを発生させる燃焼器ライナおよび燃焼ガスをタービン部に導くトランジションピースから構成される。この中で、トランジションピースは、直接ガスに曝されるにもかかわらず冷却構造を採りにくい。このため、燃焼ガスの高温化にともない、運転中に材質劣化が顕著に現れ、これに起因する問題が種々生じている。クリープ変形はその中の重要な問題の一つであり、その変形量は運転時間とともに加速する傾向がみられている。

ここでは燃焼器トランジションピースの寿命診断技術開発の一環として、約1年毎に行われる燃焼器点検を利用して行った調査にもとづく実機部位の劣化・損傷の実体を述べ、本部件の寿命を支配する要因を明らかにする。次にこのトランジションピース材として代表的な材料である Hastelloy X について実機で認められた経年劣化を再現するため、実験室にて長時間時効を行った材料を用い経年劣化挙動を明らかにするとともに、析出挙動と機械的性質、特に高温でのクリープ抵抗の変化との相関の検討を行う。

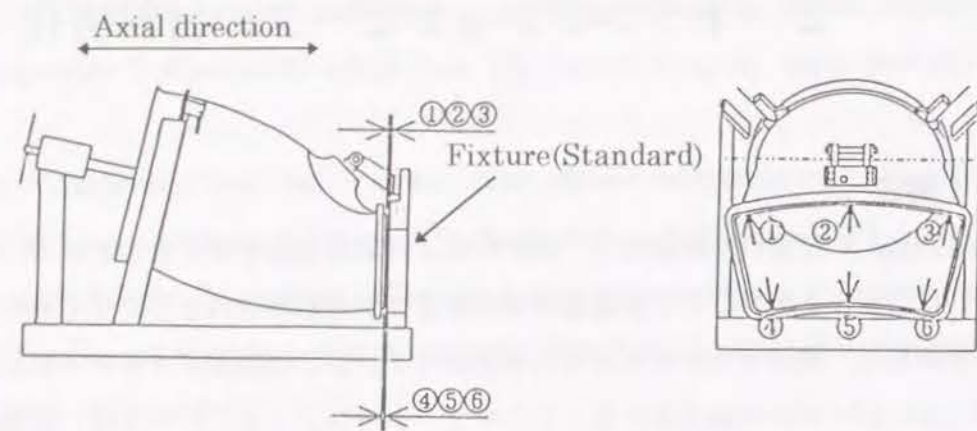
### 2. 2 実機トランジションピースの劣化・損傷調査

#### 2. 2. 1 調査方法

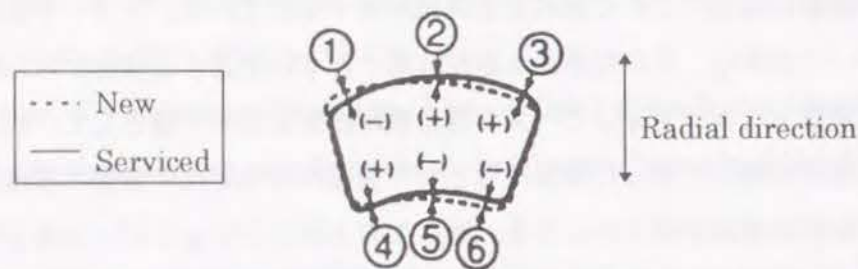
約1年毎に行われる燃焼器点検時に、トランジションピースの内外面の損傷状態を観察するとともに、ガスタービンのロータ軸と同じ方向のクリープ変形量（軸方向）およびピクチャーフレーム部に関しロータ軸と垂直方向のクリープ変形量（半径方向）を計測した。測定方法を Fig.2.1(a)に示す。軸方向のクリープ変形計測は測定治具を用い、トランジションピースのガス上流側端部を固定した状態で、基準面とガス下流側端部（ピクチャーフレーム部）の上下半各3点、計6点の距離を計測した。また、ピクチャーフレーム部の半径方向の変形は、測定治具に固定した状態で設計寸法に対し内部への変形をマイナス、外部への変形をプラスの値として上下半各3点、計6点の計測を行った。Fig.2.1(a)で破線はピクチャーフレームの基準形状を、実線は実機運転後の形状を示している。

また、燃焼ガスの流れ方向に対して上流側、下流側およびその中間の3部位について、その外表面の組織観察および硬さ計測を行った。組織観察はレプリカ法を用い非破壊的に行っ



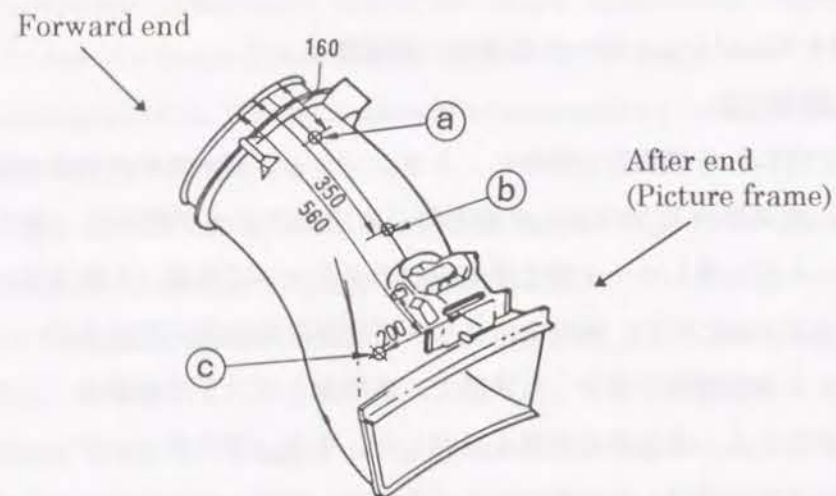


Axial creep deflection measurement



Radial deflection at picture frame

(a) Creep deflection measurement methods



(b) Microstructure and hardness test locations

Fig.2.1 燃焼器点検時に実施した実機組織・硬さ調査部位およびクリープ変形計測方法

た。外表面をハンドグラインダにて研磨および鏡面仕上げを行った後、研磨面を、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、グリセリンを1:3:3の混合比で調合したエッチング液を用いエッチングを行う。この組織を、酢酸メチルで片面を半熔融状態にしたビオデンフィルム上に転写し、光学顕微鏡にて観察を行った。硬さは、Vickers法を用い圧痕の計測には超音波接触インピーダンス法を用いた。測定箇所を Fig.2.1(b)に示す。

## 2. 2. 2 調査結果および検討

約 12000h 実機運転に供したトランジションピースの外観観察結果を Fig.2.2 に示す。実機劣化・損傷としては、内面に施した遮熱コーティング (TBC) 層の剥離、ピクチャーフレーム部とトランジションピース本体との付け根部周辺の亀甲状のき裂、燃焼器ライナあるいはノズルとの勘合部の摩耗等の損傷と軸方向あるいは半径方向への顕著なクリープ変形が認められている。

TBC 層の剥離は、燃焼器ライナから来た燃焼ガスをタービン部に導くため流れの向きを変える部位に生じている。TBC 層は、最外層よりジルコニア層および基材とジルコニア層の結合を強化するために溶射された  $\text{NiCrAlY}$  のボンド層からなっており、その剥離は両層の界面あるいはボンド層と基材の界面ではなく、ボンド層に近いジルコニア層中で生じている場合が多い。

付け根部周辺の亀甲状のき裂は、結晶粒界に沿って発生している。き裂の深さは表層部のごく浅い範囲に限られており起動停止時の熱疲労により生じたき裂と考えられる。

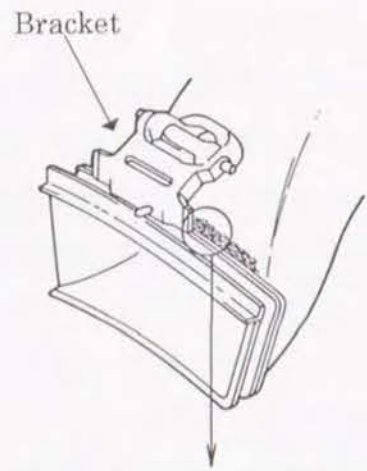
クリープ変形に関しては、燃焼器点検毎にクリープ変形量の計測を行っている。結果を Fig.2.3 に示す。ここで、半径方向のクリープ変形は、ピクチャーフレームの開口量の平均 (Fig.2.1(a)に示した計測点1と4、2と5、3と6の和の平均) の定検毎の変化である (半径方向の場合、変形がない場合0となる)。定検毎に変形量は0近くに帰っているが、これは変形量が基準値を越えた場合、変形修正を施すためである。軸方向と半径方向の変形を同一図上に示しているが、両変形を比較した場合、半径方向の変形がより顕著に認められている。また、特に軸方向の変形に対して補修を重ねるに従い変形量が増加する傾向が認められている。このようなクリープ変形は、燃焼ガスの勘合部からの噴出事故につながることから、本 부품の寿命を支配する重要な因子と考えられている。

クリープ変形と併せて、定検毎に実施しているトランジションピース外表面の組織観察結果を Fig.2.4 に示す。実機運転後の組織は、粒界あるいは粒内に多数の析出物が認められるのが特徴である。変形修正に際し、その前後に溶体化熱処理を施し析出物の再固溶を計る。このため再度運転に供するときはほぼ初期の組織に近い状態まで回復しているが、運転後は

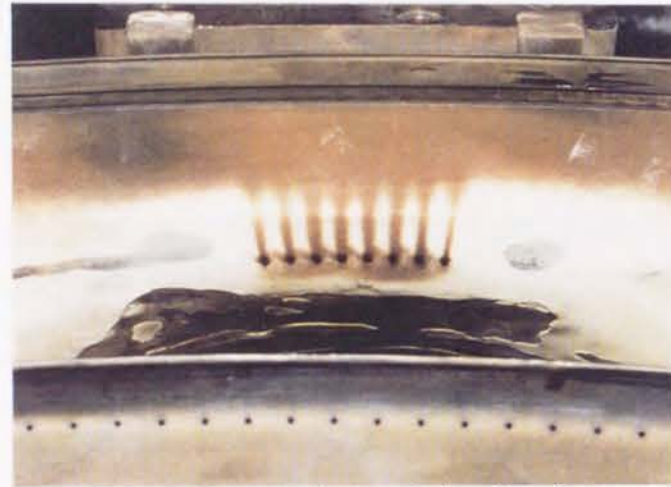




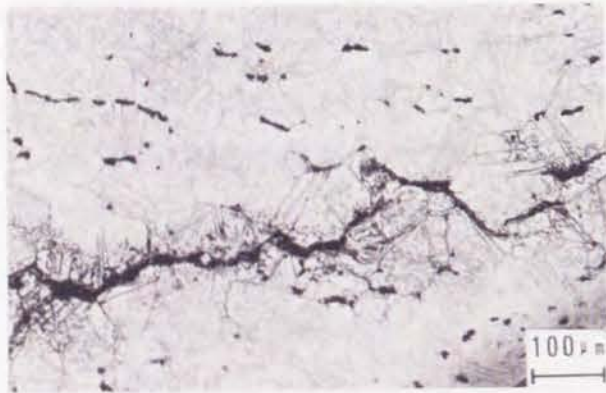
Whole view of transition piece



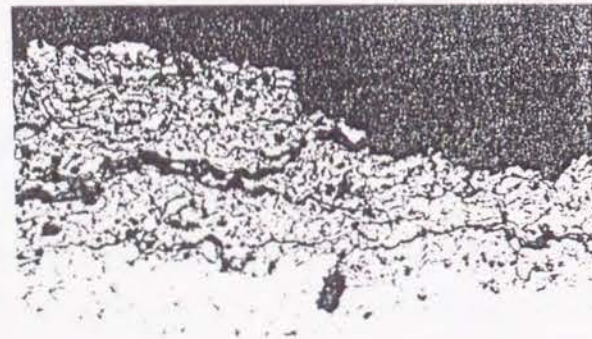
Bracket



TBC spalling inside just below bracket



Surface TMF cracking



Cracking and spalling in TBC

100 μm

100 μm

Fig.2.2 約 12000h の実機運転に供した実機トランジションピースの外観観察結果

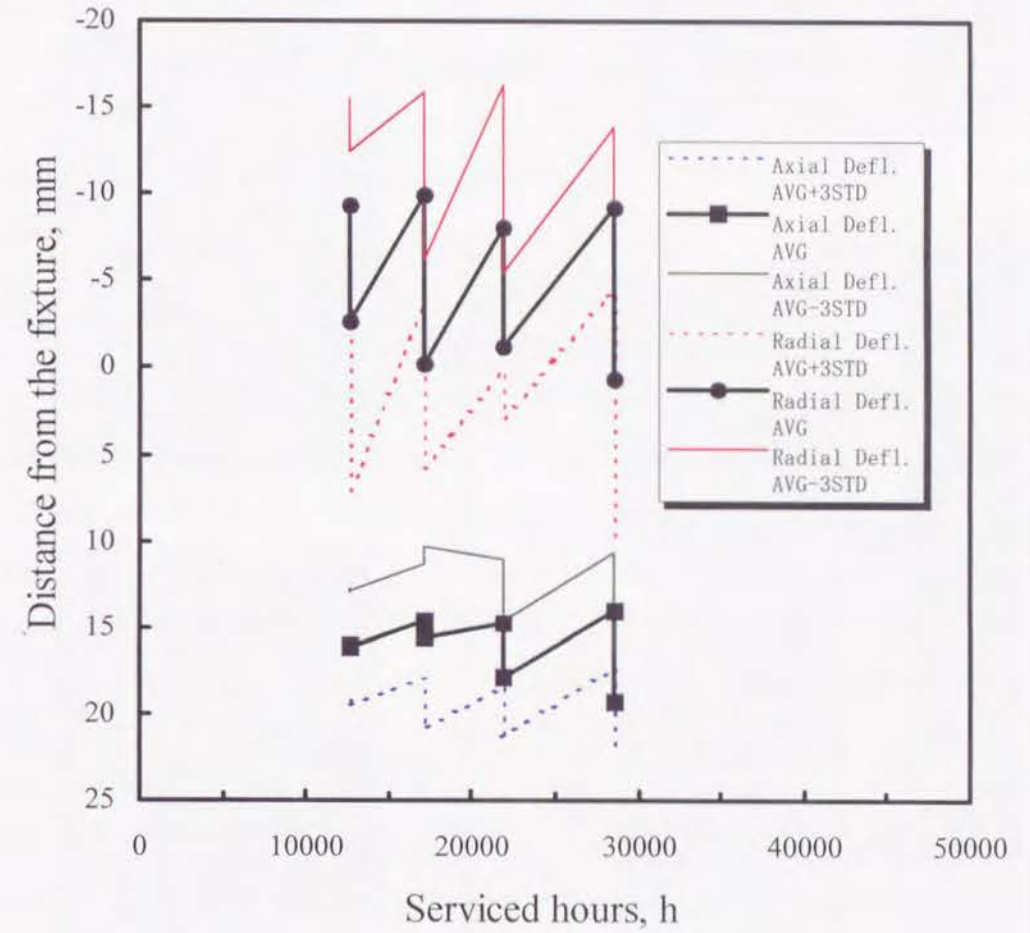
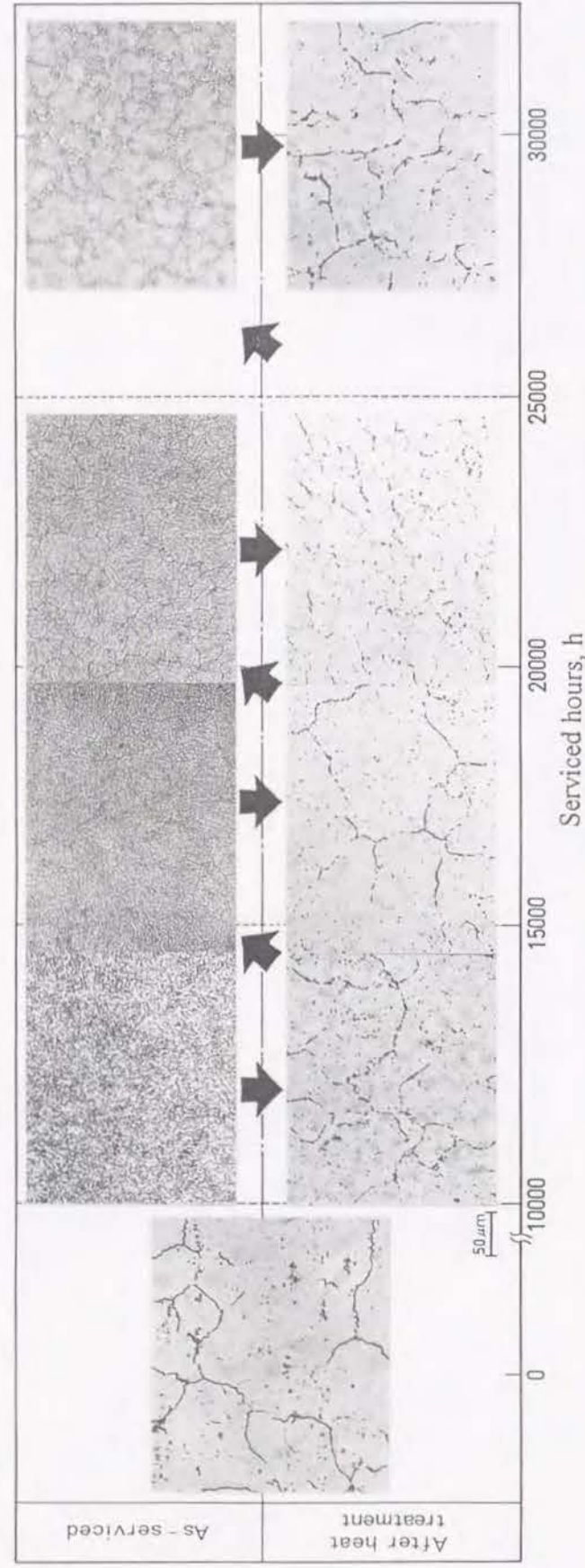
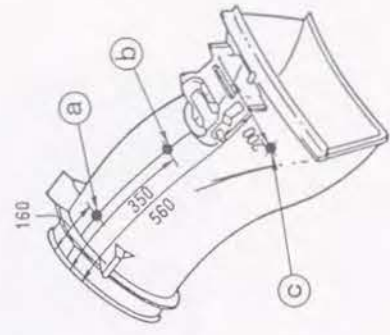


Fig.2.3 実機トランジションピースの燃焼器定検毎の変形計測結果





(a) Microstructural observation results of "C" portion as-serviced and as-heat-treated conditions



(b) Microstructural observation results of "a", "b", "c" portions after 12000h service

Fig.2.4 実機トランジションピースの燃焼器点検毎に計測したレプリカによる組織観察結果

同様の組織変化が認められている。この組織観察は、コーティング層剥離部に関してはガス通路部である内面側の調査も一部実施している。しかし、これまでの調査範囲内においては、定検毎に再コーティングを施していることもあり、他の部位と顕著な組織の違いは認められていない。

Fig.2.5 に組織観察と併せて行った硬さの計測結果を示す。定期検査毎の測定値の変化は、前述の組織の変化とよい対応をなしており、析出量に応じて硬化する傾向が認められている。

以上述べた調査結果をまとめたものを Fig.2.6 に示す。図中、右側は、これまでに述べた調査結果をまとめたものである。右上の実線で囲んだ枠内が実機運転前の組織あるいは構造を示している。実機で運転することにより矢印で示した状態へと変化するが、溶接補修あるいは変形修正により外観上、また、補修時に行う熱処理により材質的にもかなり回復する。しかし、その劣化・損傷は運転時間あるいは補修回数とともに加速する傾向も認められる。左の破線で囲った枠内は、これらの劣化・損傷の中からトランジションピースの寿命を支配する要因としてクリープ変形を特定し、各々の現象とクリープ変形を結びつけるものとして構造の変化というものを定義している。この構造の変化はこれまで述べた材質劣化あるいは補修溶接等による材質の変化を包含したものであり、クリープ変形を加速する構造強度の低下の要因と定義付けしている。ここでは部材寿命の定義を、次の定検前に基準値を超えるまでに劣化する場合あるいは補修ができないまでに損傷を来す場合としている。

以上の調査研究から明らかのように、トランジションピースの寿命予測技術を開発するに際し重要な因子は、材料劣化とクリープ変形である。本材料は溶接性が良く、粒界脆化による溶接割れも溶体化処理を補修前に施すことで防げることから、疲労あるいは摩耗による損傷は寿命支配因子からは除去できる。このため、組織劣化とクリープ変形の相関の把握を本研究の目的とする。2.3 節以下に、実験室での長時間時効によって異なる組織の Hastelloy X を作成し、実施した本材料の組織劣化挙動と機械的性質に関する基盤研究の成果について述べる。

## 2. 3 Hastelloy X の組織劣化と機械的性質

### 2. 3. 1 実験方法

#### (1) 供試材

実験に供した Hastelloy X の化学組成を Table 2.1 に示す。AMS55365 の規格材を厚さ 20mm の板に圧延し、1150°C で 50 min の溶体化処理を施した後水冷し、以下に示す時効処理に供した。



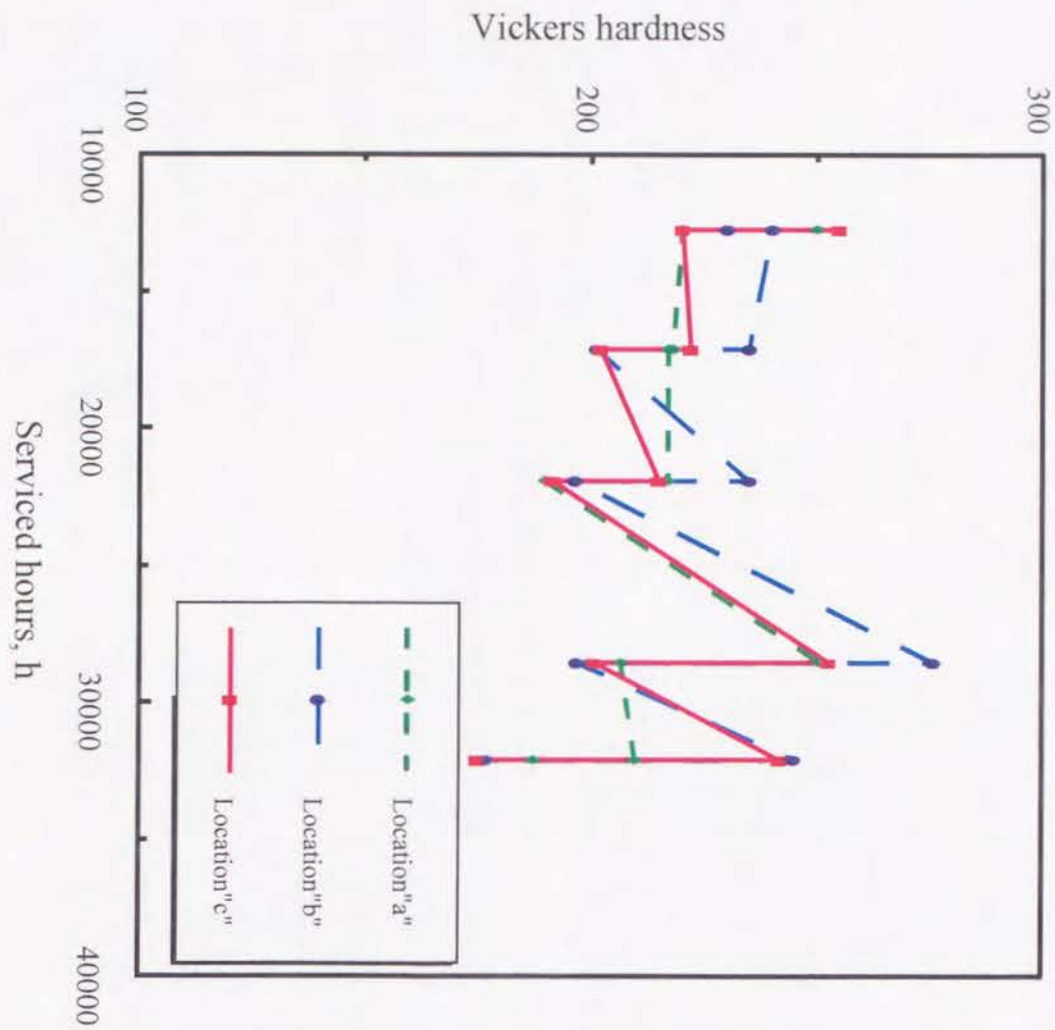


Fig.2.5 実機トランジションピースの燃焼器点検毎に計測した硬さ調査結果

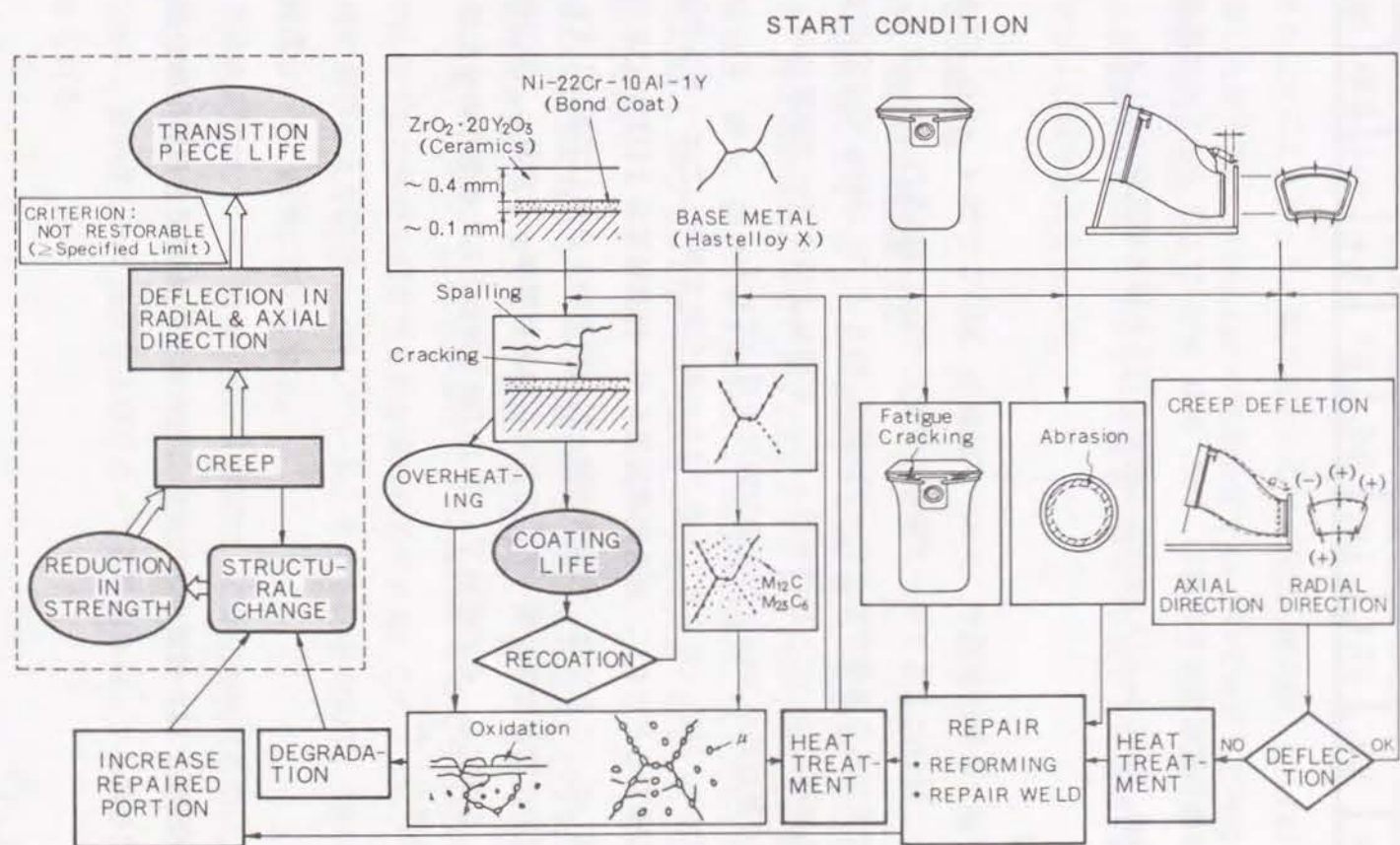


Fig.2.6 燃焼器トランジションピースの実機観察にもとづく寿命消費形態



Table 2.1. 供試材 Hastelloy X の化学組成 (mass %)

C	Cr	Mo	Fe	Co	W	Mn	Si	S	P	Ni
0.06	22.3	8.9	17.4	1.0	0.6	0.7	0.4	<0.1	0.01	Bal.

時効処理は、実機の運転温度を考慮し、750、800、850 および 900°C の 4 温度とし、各温度で 1000、3000、6000 および 10000h の保持を行った後各種試験に供した。

## (2) 実験方法

引張試験および硬さ計測は常温で、クリープ試験は、850°C で 29.4、49.0、78.5MPa の 3 応力レベルで行い、時効によるクリープ強度の変化について評価を行った。また、800°C から 900°C の範囲で異なる 3 温度でのクリープ試験を 49.0 と 78.5MPa の 2 応力で行い、クリープ試験温度の影響についても検討を行った。引張およびクリープ試験片は、平行部の直径が 6mm、標点間距離が 30mm の丸棒試験片を用いている。

組織観察は、HNO<sub>3</sub>、HCl、グリセリンを 1:3:3 の混合比で調合したエッチング液を用い、光学顕微鏡にて観察するとともに、画像処理装置を用い結晶粒界および粒内に析出した析出物を定量的に評価した。ここでは、粒界析出物と粒内析出物を分離して測定している。粒界析出物に関しては析出物が粒界を覆っている割合を粒界被覆率  $\rho$  と定義し、析出物で覆われた各粒界の長さ  $\lambda_i$  を測定し、その総和  $\sum \lambda_i$  および測定対象とした視野中の全粒界長さ  $L$  を求め、次式により算出した<sup>1)</sup>。

$$\rho = \frac{\sum \lambda_i}{L} \quad (2.1)$$

粒内析出物の体積率  $V$  は、視野中の粒内析出物の個々の面積  $S_i$  と視野全体の面積  $S_0$  を求め、次式にて算出した。

$$V = \left( \frac{\sum S_i}{S_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.2)$$

また、粒内析出物については、測定視野中の個数  $n$  を求め、

$$N = \frac{n}{S_0} \quad (2.3)$$

によって単位面積当たりの個数、すなわち析出密度を算出した。

各時効による析出相の同定は、電解抽出した析出物を X 線回折 (Cu 管球, 40kV, 60mA) することにより行った。電解液としては、HCl、酒石酸、CH<sub>3</sub>OH を 10:1:89 の混合比で調合した液を用い、0.06A/cm<sup>2</sup> の電流密度で 4h かけて抽出した残渣を用いた。また、抽出残渣の成分分析も行った。

薄膜による組織観察には、エネルギー分散型 X 線検出装置付き透過電子顕微鏡を用い、析出相の同定および成分分析を行った。

## 2. 3. 2 実験結果

### (1) 新材、時効材の機械的性質

常温の引張試験によって得られた引張強さ、0.2% 耐力、破断伸びおよび絞りとき効時間との関係を、硬さ測定結果と併せて Fig.2.7 に示す。いずれの時効温度においても 1000h の時効で引張強さ、耐力、硬さは最大値を示し、3000h 以後は、低下あるいは飽和する傾向を示す。これに対し、伸びおよび絞りは 1000h の時効で大きく低下し、その低下量は時効温度が低いほど大きい。

各時効材の 850°C におけるクリープ試験結果を Fig.2.8 に示す。いずれの時効温度についても、時効時間が長くなるとクリープ破断寿命は減少し、最小クリープ速度は速くなる傾向が認められている。しかし、これらの強度低下は 6000h を超えると認められなくなり、10000h では低下した強度の回復再上昇が認められている。このクリープ強度の回復は、試験前の組織の影響をより顕著に反映していると考えられる 850°C、78.5MPa の短時間クリープ試験において、顕著に認められる。

クリープ試験温度がクリープ特性に及ぼす影響は、溶体化処理材を用い、49.0MPa では、830、850、900°C、78.5MPa では、800、850、870°C の各 3 温度で行った。結果を Fig.2.9 に示す。最小クリープ速度およびクリープ破断寿命は、アレニウス型の試験温度依存性が認められる。

### (2) 新材、時効材、クリープ材の組織観察結果

溶体化熱処理材および時効材の光学顕微鏡観察組織を Fig.2.10 に示す。Hastelloy X は、固溶強化型合金であり、固溶化材 (a) においては凝固時に晶出した未固溶の炭化物が結晶粒



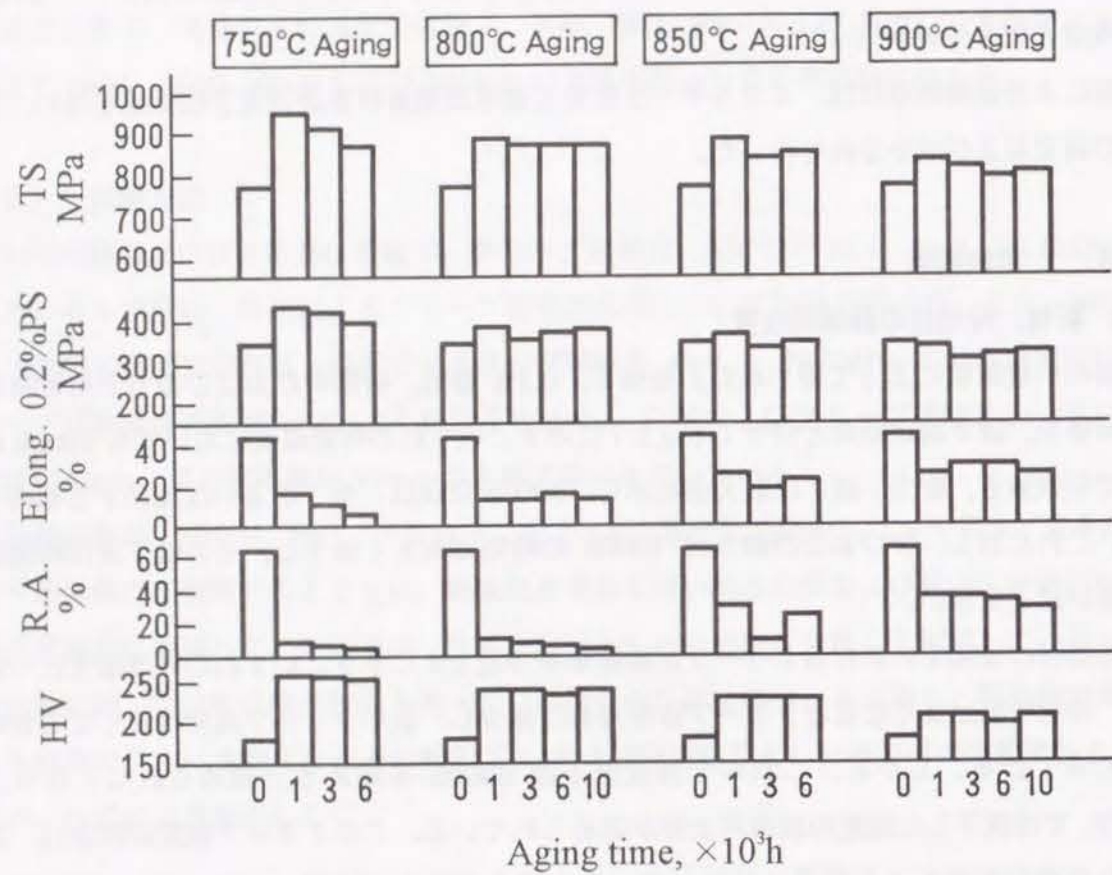


Fig.2.7 Hastelloy X 時効材の常温における引張強さ(TS), 0.2%耐力(0.2%PS), 伸び(Elong.), 絞り(R.A.)および硬さ(HV)

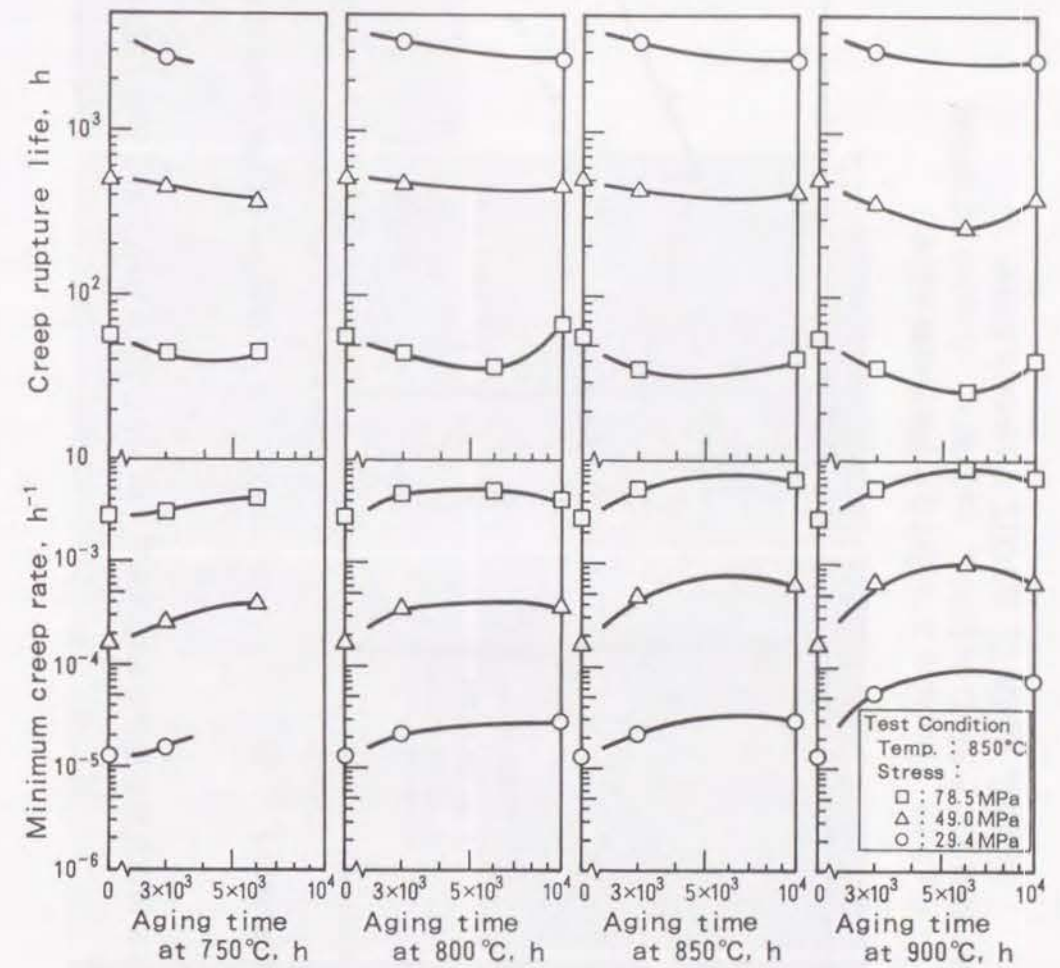


Fig.2.8 Hastelloy X 時効材の850°Cで29.4 MPa, 49 MPa, 78.5MPaにおけるクリープ試験結果



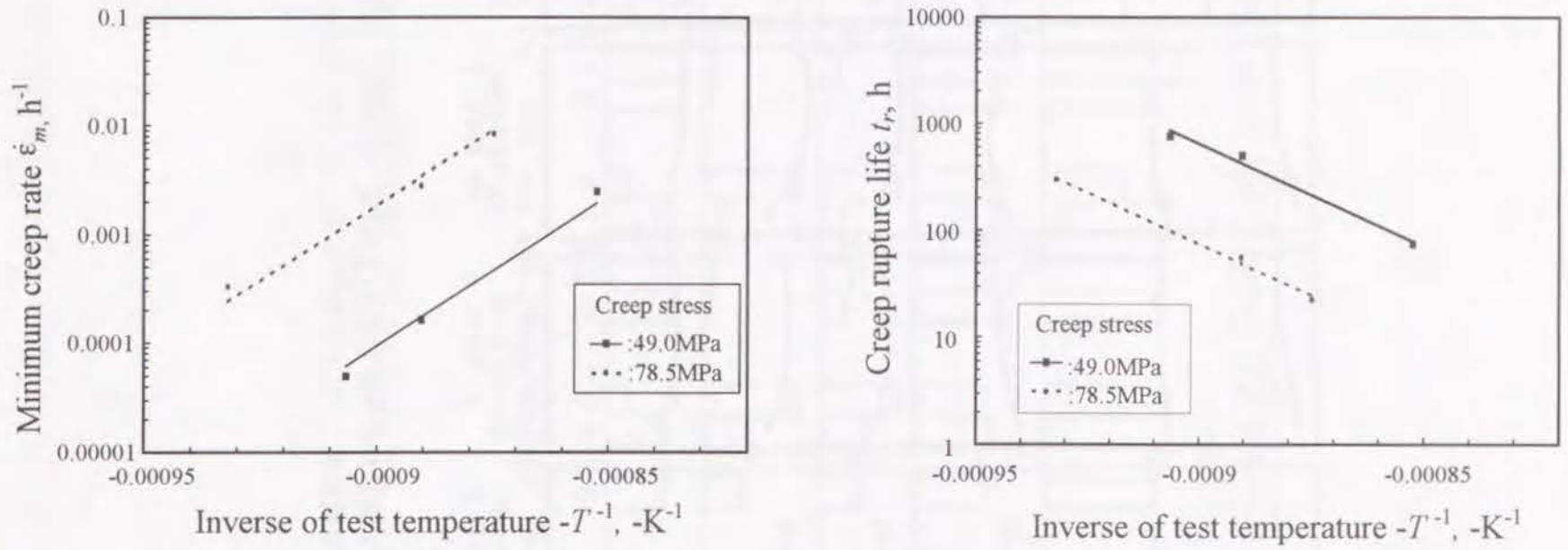


Fig.2.9 Hastelloy X 溶体化熱処理材の 830-900℃, 49 MPa, 78.5 MPa でのクリープ試験結果

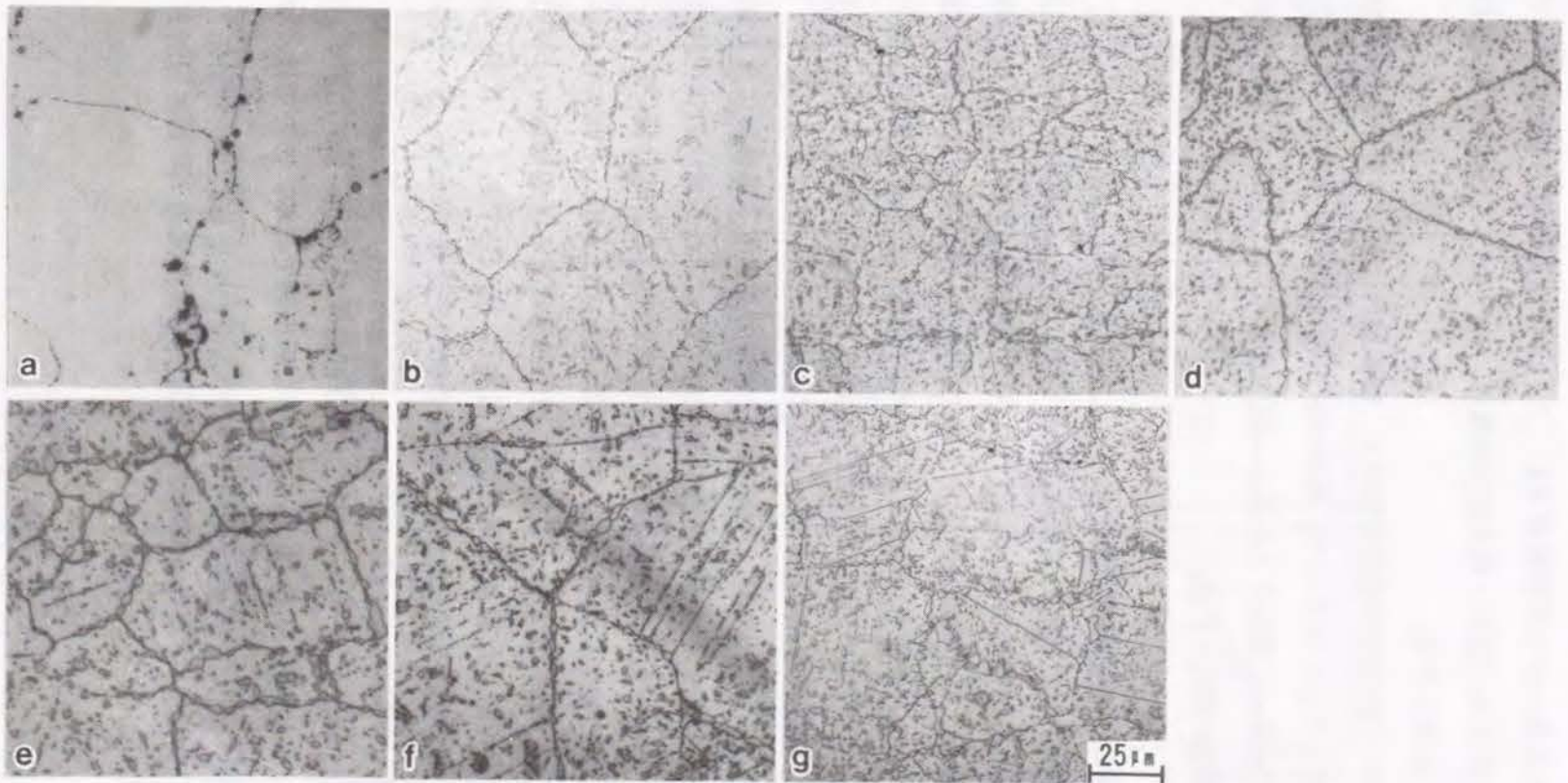


Fig.2.10 Hastelloy X 時効材の光学顕微鏡観察結果  
(a)溶体化熱処理材と 850℃ (b)1000 h, (c)3000 h, (d)10000 h の時効材  
(e)750℃, (f)800℃, (g)900℃で 10000 h 時効材



界上に若干認められる程度である。しかし、850°Cで1000hの時効で(b)に示すように結晶粒内および粒界上に多量の析出相が観察され、これらは時効時間の増加に伴って(c)、(d)に示すように凝集粗大化する。なお、粗大化の程度は、(e)~(h)の10000h時効材の比較から時効温度が高いほど顕著である。

画像処理装置を用いて析出物の粒界被覆率 $\rho$ 、結晶粒内における析出物の体積率 $V$ および析出密度 $N$ を定量化しFig.2.11に示す。粒内の析出物は1000hの時効でそのほとんどの析出が生じており、以後徐々に増加するかあるいは飽和するのに対し、粒界被覆率は時効時間とともに増加する傾向が認められる。

### (3) 時効材の析出物の析出形態の変化

各時効材から電解抽出した残渣のX線回折結果をTable 2.2に示す。未時効状態では $M_6C$ のみであったが、1000hの時効においては、900°Cで $M_6C$ と $\mu$ 相が、それ以外の温度では $M_{12}C$ と $\mu$ 相が検出され、時効時間とともに $\mu$ 相の回折ピークが強くなる傾向が認められる。

抽出残渣を分析することにより求めた、析出物中に移行した合金元素量の変化をFig.2.12に示す。時効による析出物中の元素の増加はMoが最も大きく、次いでCr、Feの順であり、Co、W、Siについてはほとんど変化が認められていない。

Fig.2.13に未時効材および850°C、10000h時効材の透過電子顕微鏡による組織観察結果および析出物の電子線回折結果を示す。未時効状態で認められる球状の炭化物は、Moリッチな化合物であり、電子線回折の結果 $M_6C$ が同定されている。時効材で認められる塊状の粗大な析出物の内、析出物中に線状欠陥の認められるものは $\mu$ 相、それよりも小さく、かつ線状欠陥のないものは $M_{12}C$ である。この他、抽出残渣によるX線回折では検出されなかったが、双晶境界上に析出した微細な棒状の析出物は $M_{23}C_6$ である。なお、Tawancyは760°Cで8000hまでの時効処理材において $\sigma$ 相の析出を認めている<sup>2)</sup>が、本実験に関する限り $\sigma$ 相は検出されていない。

EDXによる析出物およびマトリックスの元素分析結果をTable 2.3に示す。 $M_{12}C$ はCrリッチな、また、 $\mu$ 相および $M_6C$ はMoリッチな析出物である。ここでは、マトリックスの分析も行い、時効による含有元素の変化も調べているが、この結果、850°Cで10000hの時効により、Moの含有量は約4mass%低下しているのに対し、Ni、Cr、Feについては変化は認められていない。

## 2. 3. 3 考察

### (1) 常温機械的性質の変化に関する組織劣化の観点からの考察

Hastelloy Xは、未時効状態では析出物はほとんど認められず、強化機構としては固溶強

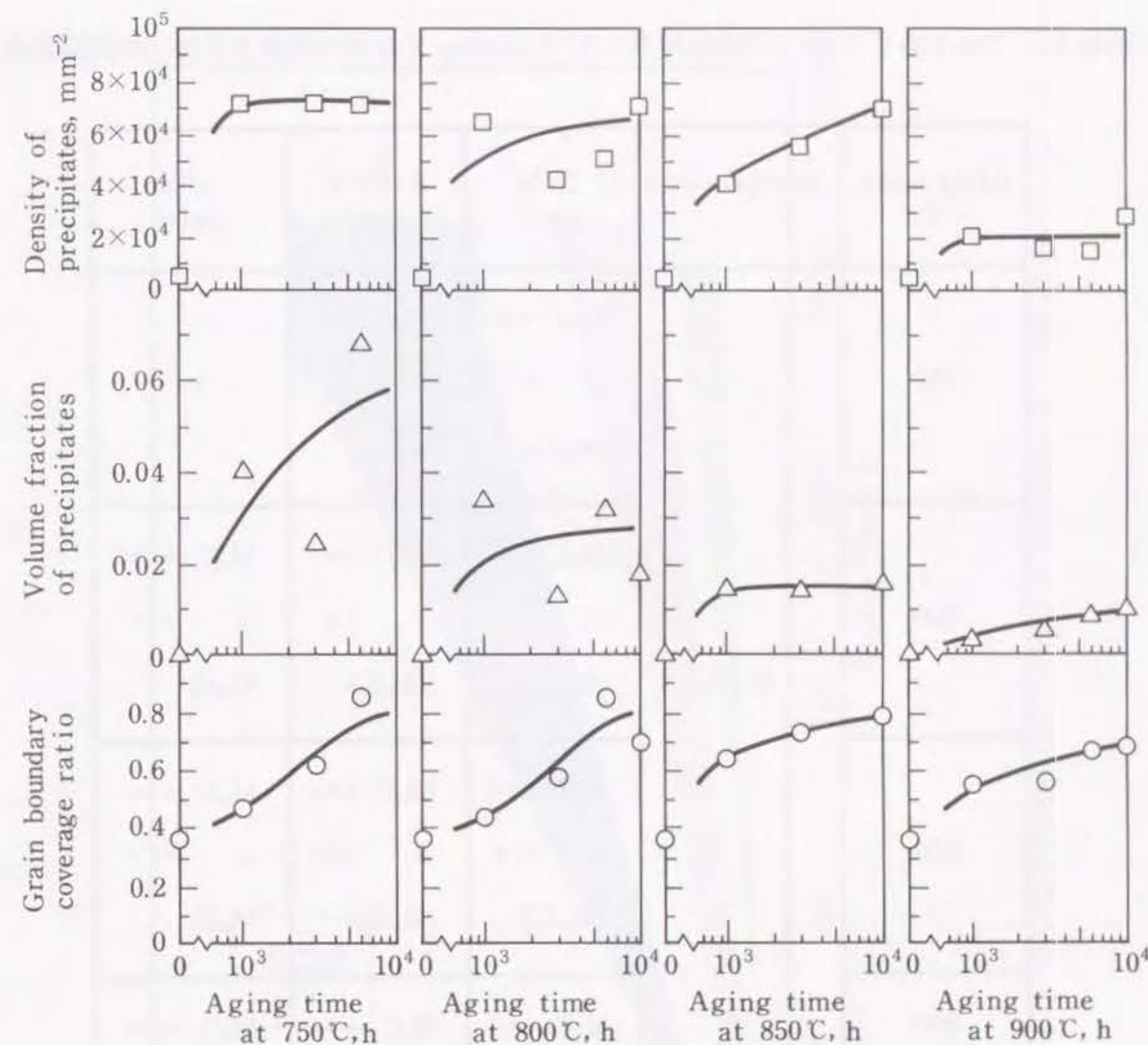


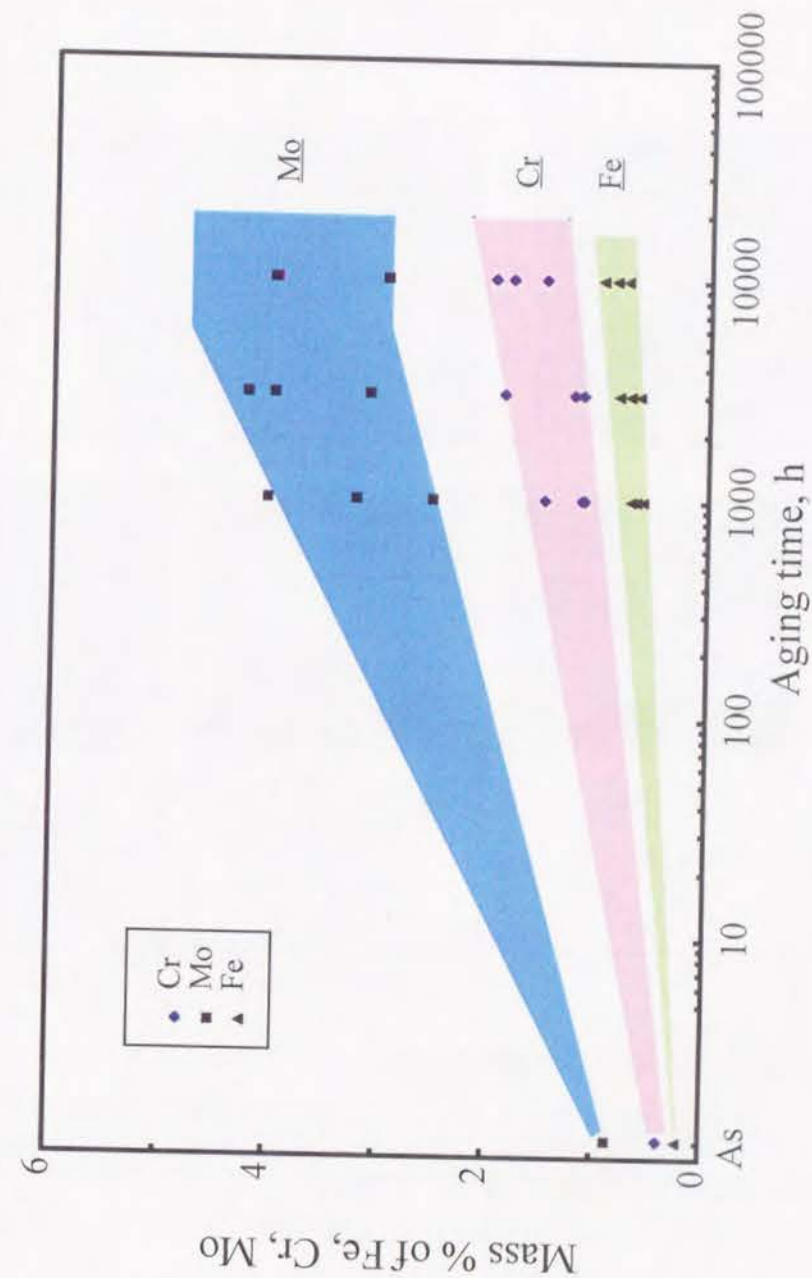
Fig.2.11 溶体化熱処理材および750-900°Cで1000-10000h時効したHastelloy Xの粒界被覆率、析出個数密度および体積率



Table 2.2. 750-900°C 1000-10000h 時効した Hastelloy X の抽出残渣の X線回折試験結果

Aging temp. (°C)	As-solutioned	10 <sup>3</sup> h aged	3×10 <sup>3</sup> h aged	10 <sup>4</sup> h aged
750	M <sub>6</sub> C	M <sub>12</sub> C +++ μ + (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C +++ μ + M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	—
800		M <sub>12</sub> C +++ μ + (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C +++ μ ++ (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C +++ μ +++ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
850		M <sub>12</sub> C +++ μ +++ (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C +++ μ +++ (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )	M <sub>12</sub> C +++ μ +++ M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
900		M <sub>6</sub> C +++ μ +++	M <sub>6</sub> C +++ μ +++	M <sub>6</sub> C +++ μ +++

++++:Very strong intensity, +++:Strong intensity  
 ++ :Middle intensity, + :Weak intensity  
 (+) :Very weak intensity



.2.12 溶体化熱処理材および750-900°Cで1000-10000h時効したHastelloy Xの抽出残渣中のFe, Cr, Moの濃度変化



Table 2.3 Hastelloy X 溶体化処理材および 850°C 10000h 時効材の析出物およびマトリックスの EDX 分析結果

		Mass %			
		Ni	Cr	Mo	Fe
As-solutioned	matrix	49.3	22.0	11.1	17.5
	M <sub>6</sub> C	18.5	13.1	62.2	6.2
850°C/10 <sup>4</sup> h aged	matrix	52.9	22.1	7.1	18.0
	M <sub>12</sub> C	9.1	63.3	21.1	6.5
	μ	19.6	13.0	58.9	8.5

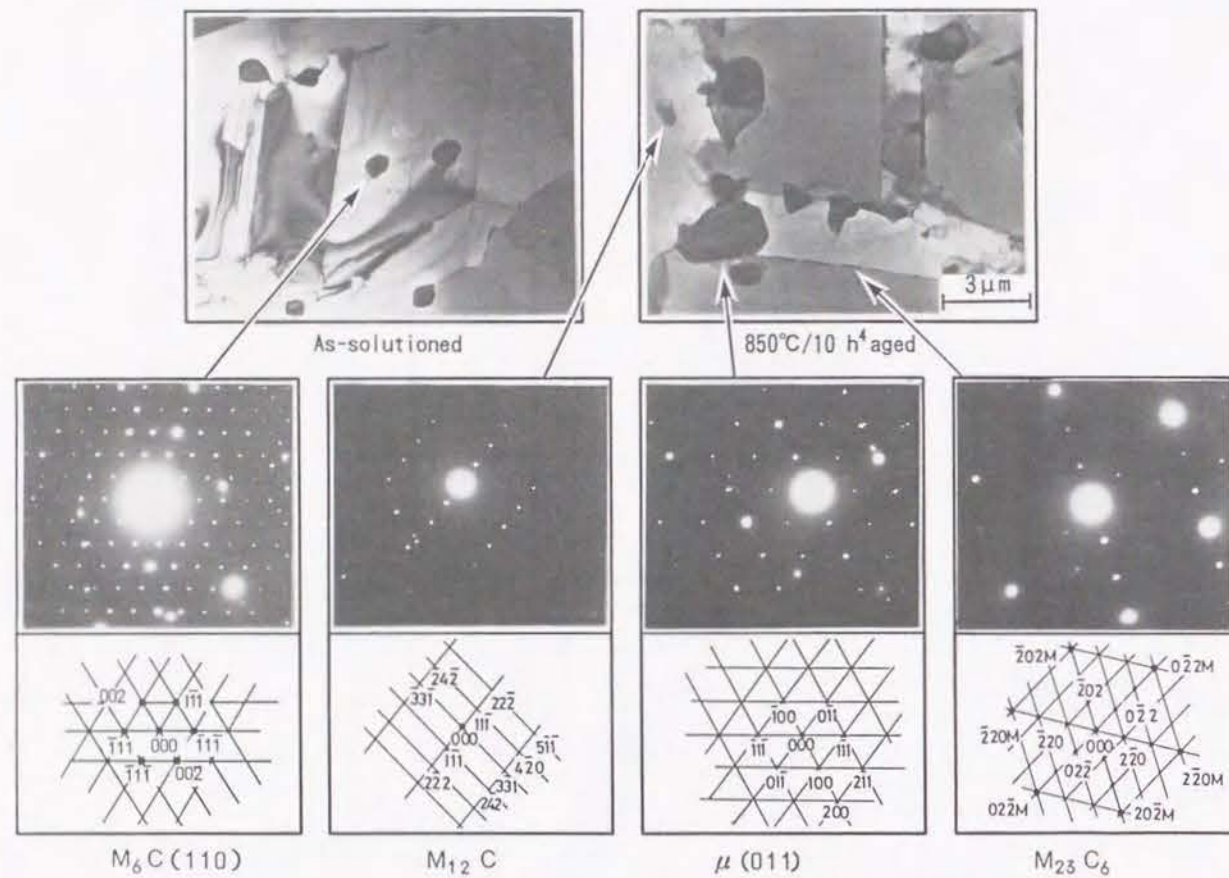


Fig.2.13 溶体化熱処理材および 750-900°C で 1000-10000h 時効した Hastlloy X の薄膜観察結果および析出物の電子線回折結果

化のみである。しかし、時効により金属間化合物である μ 相あるいは炭化物 M<sub>12</sub>C (900°C の時効では M<sub>6</sub>C) が析出するため、これによる析出強化が生じる。この強化機構としては、転位が析出物を切断 (cut) して進むせん断モデルと迂回して進む Orowan の by-pass モデルが考えられる。前者は析出物の粒径と、後者は粒子間距離の逆数と相関があることから、これらと強度との相関を検討した。

ここで、析出粒子間距離と析出密度とは

$$\lambda \propto N^{-\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

λ : 粒子間距離 (mm)

N : 析出密度 (個/mm<sup>2</sup>)

の相関があることから、常温における硬さ、引張り強さおよび 0.2% 耐力と粒内析出物密度との関係を求めた。Fig.2.14 にその相関を示す。析出物のサイズによらず強度と析出密度に良い相関が認められる。この結果、強化機構としては Orowan の by-pass モデルで説明でき、以下の関係式で示すことができる。

$$HV = HV_0 + \frac{C_{HV}}{\lambda} = HV_0 + C_{HV} N^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

$$TS = TS_0 + \frac{C_{TS}}{\lambda} = TS_0 + C_{TS} N^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$$PS = PS_0 + \frac{C_{PS}}{\lambda} = PS_0 + C_{PS} N^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$



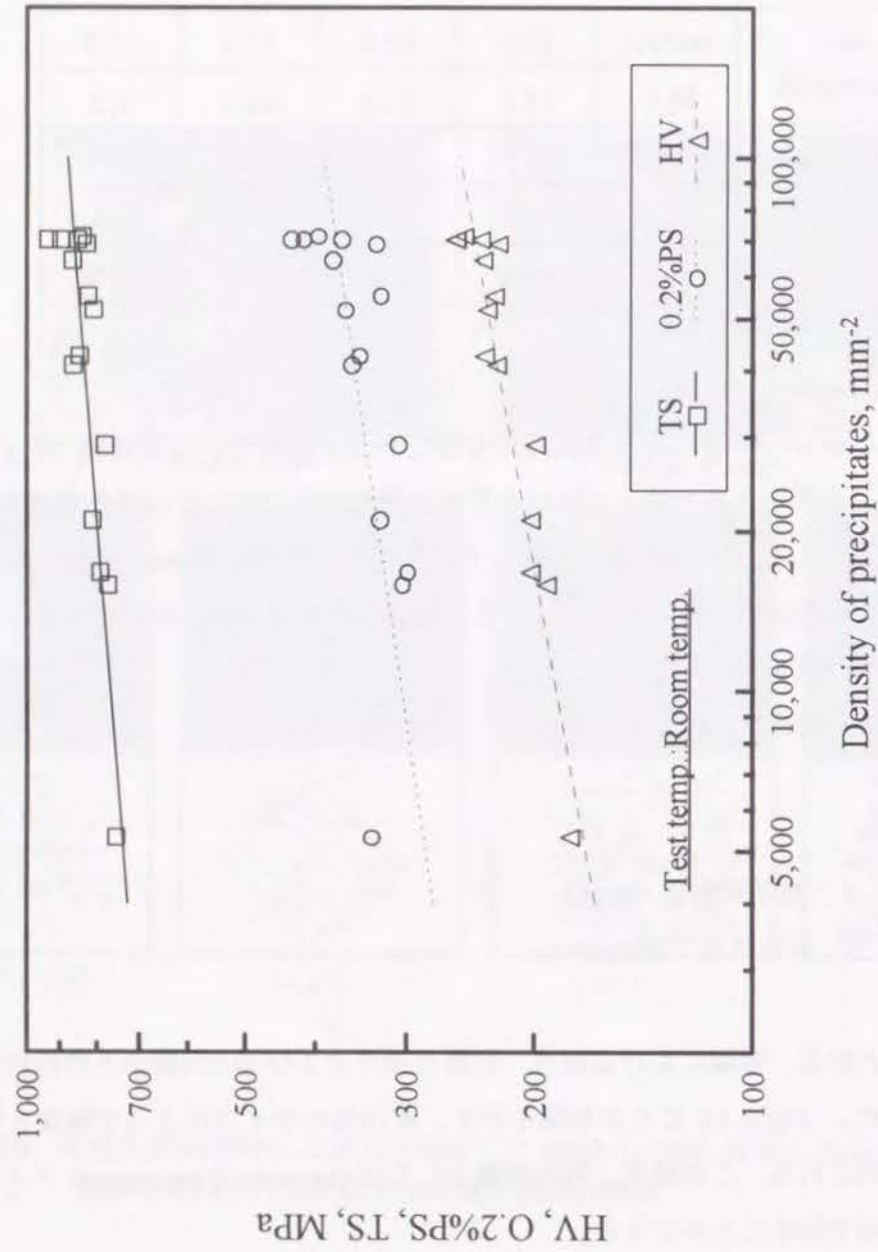


Fig.2.14 Hastelloy X の硬さ(HV), 引張強さ(TS), 0.2%耐力(0.2%PS)に及ぼす析出密度の影響

ここで,

$HV$ : ビッカース硬さ

$TS$ : 引張強さ (MPa)

$PS$ : 0.2% 耐力 (MPa)

$N$ : 粒内析出物密度 (個/mm<sup>2</sup>)

$HV_0, C_{HV}, TS_0, C_{TS}, PS_0, C_{PS}$ : 材料定数

である。(2.5), (2.6), (2.7)式における材料定数の値を Table 2.4 に示す。

Table 2.4 Hastelloy X 時効材の引張強さ, 0.2%耐力, 硬さと析出密度の相関式の材料定数

Properties		Values
Vickers hardness	$HV_0$	151
	$C_{HV}$	0.350
Tensile strength	$TS_0$	706
	$C_{TS}$	0.611
0.2% proof stress	$PS_0$	259
	$C_{PS}$	0.452

## (2) クリープ強度の変化に関する組織劣化の観点からの考察

常温の硬さ, 引張強さ, 耐力は, 時効とともに金属間化合物あるいは炭化物の析出による析出強化により増加した。同時に, クリープ強度に及ぼす析出物の効果としては, 粒界析出による粒界変形抵抗の上昇<sup>2)</sup>と粒内析出によるクリープ抵抗の増加が考えられる。したがって, 時効時間の増加により粒界被覆率は増加し, 析出密度も高くなったことから上記の二つの強化機構により強化すると考えられた。ところが, 本供試材に関しては, 各時効材の850°Cのクリープにおいて最小クリープ速度は時効とともに速くなり, また, 破断寿命は短くなり, 析出弱化的傾向を示している。ここでは, 析出物と最小クリープ速度との相関を求めるとともに, 析出弱化的機構を考察する。

### (a) 最小クリープ速度に及ぼす組織の影響



析出物のクリープ抵抗に及ぼす影響としては、粒界への析出による粒界析出強化、粒内への析出による粒内析出分散強化が考えられるが、ここでは粒内析出によりマトリックス中の固溶強化に寄与する元素の濃度低下による弱化も併せて検討する。

本供試材におけるクリープ試験結果では、Fig.2.8 に示したように、析出にともなうクリープ強度の低下が6000hまでの時効で認められており、10000hの時効材では、低下したクリープ強度の回復が認められている。析出物の挙動は、Fig.2.11 に示したとおり、粒界析出が時効時間とともに単調に増加する傾向を示しているのに対し、粒内析出は、1000hの時効でほぼ完了し、析出物の相変化（炭化物から $\mu$ 相への変化）はその後も継続して生じているが、この変化も6000hでほぼ飽和状態に達している。

以上のことから以下に述べるモデルをたてて考察する。まず、粒内析出物はクリープ強度には寄与せず、逆に析出によりマトリックス中の固溶強化元素濃度の低下（主としてMo）をきたし、結晶粒内のクリープ抵抗は低下する。また、粒界析出物は粒界近傍のクリープ変形および粒界すべりを拘束することからクリープ強度を強化するが、そのクリープ速度に及ぼす効果は粒内析出の効果より小さい。このため、この強化はマトリックス中の固溶強化元素濃度の低下が飽和に達する6000h以降に現れたものとする。両析出物のクリープ抵抗に及ぼす効果を模式図にまとめたものをFig.2.15に示す。図中、 $\dot{\epsilon}_m$ は最小クリープ速度を、 $\dot{\epsilon}_{m0}$ は粒界析出がない場合の最小クリープ速度を示している。また、 $\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m0}$ は、粒界析出の効果が粒内析出物の大小に依存せず独立に働くとの仮定にもとづき、粒界析出物のクリープ速度に及ぼす効果を示している。

粒界析出物がクリープ抵抗を増す機構については、Ni-20Cr-20W合金においてbcc-W相の粒界に占める割合（粒界被覆率 $\rho$ ）とクリープ速度の相関についての検討<sup>1)</sup>が行われ、クリープ速度の減少量はbcc-W相のない粒界の割合 $1-\rho$ に比例することを示し、粒界析出強化の存在が明らかにされている。その後、Nimonic 80において $\gamma'$ 相による粒界被覆の効果<sup>3)</sup>、IN617では炭化物による粒界被覆の効果<sup>4)</sup>が確認されており、次式に示す関係が求められている。

$$\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_{m0} = 1 - \rho \quad (0 \leq \rho < 1) \quad (2.8)$$

この式は、クリープ試験中も粒内析出が生じない材料および試験温度で、粒内変形抵抗が一定の条件下において求められた実験式である。

これに対して本供試材で用いた時効条件では、顕著な粒内析出が生じており、その析出挙動が安定するまでは粒界析出強化の効果は認められていない。しかし、ここでは、このよう

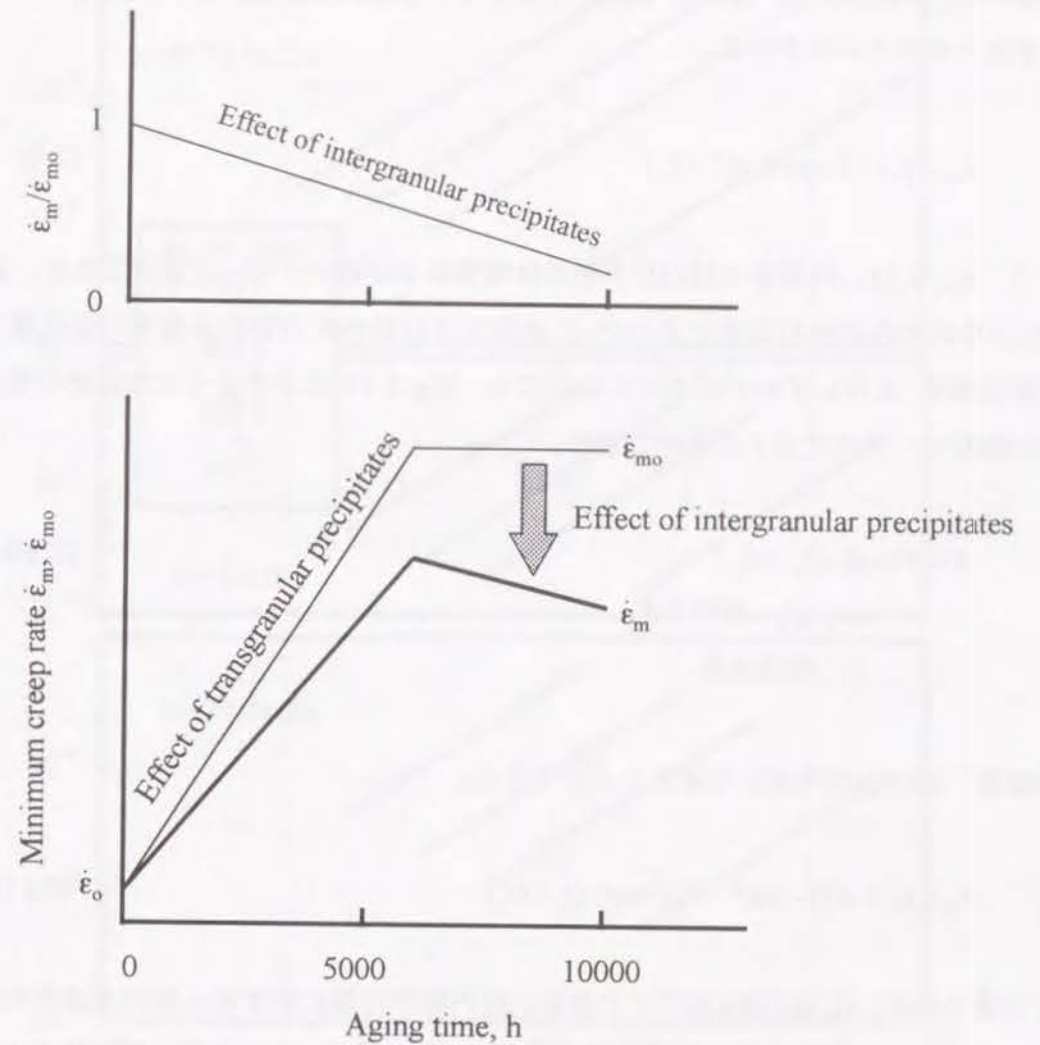


Fig.2.15 Hastelloy Xの時効によるクリープ抵抗の変化に及ぼす粒界および粒内析出の影響  
( $\dot{\epsilon}_m$ :最小クリープ速度,  $\dot{\epsilon}_{m0}$ :粒界析出がない場合の最小クリープ速度)



な場合も同様の強化作用があり粒内析出量の大小に関わらず独立して働くと考えている。粒内析出の効果と粒界析出と分離して評価するため、最小クリープ速度を $1-\rho$ で割り、粒内変形抵抗と粒内析出との関連を検討した。ここでは、先に述べたモデルにもとづき、粒内変形抵抗の低下の原因を析出にともなう固溶強化元素濃度の低下と考え、粒内析出物の体積率の増加 $V-V_0$ で整理した。結果を Fig.2.16 に示す。実験点は少ないが、全体をみてこれを定式化すると次のとおりである。

$$(\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0) / (1 - \rho) = A(V - V_0)^2 \quad (2.9)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_0$ 、 $V_0$ は、時効前の粒内析出物の体積率および最小クリープ速度であり、 $\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0$ 、 $V - V_0$ はそれぞれの時効前後の最小クリープ速度および粒内析出物の体積率の変化量である。(2.9)式の係数  $A$  はいずれの応力 $\sigma$ においても、Fig.2.17 に示すように供試材の受ける時効温度に依存し、次式で表すことができる。

$$A = A' \exp(-Q_a / kT_a) \quad (2.10)$$

$A'$ 、 $Q_a$  : 材料定数

$T_a$  : 時効温度

この結果、式(2.9)は次式にて表すことができる。

$$\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0 = A'(1 - \rho)(V - V_0)^2 \exp(-Q_a / kT_a) \quad (2.11)$$

ここで得られた  $Q_a$  は  $5.18 \times 10^{-19} J$  である。粒内総析出量に対する  $\mu$  相の生成量の温度依存性を示すものと考えられる。析出物中の元素変化を Fig.2.12 に示す。析出物中の元素の中で Mo の変化が顕著に認められている。Ni 中の Mo の拡散の活性化エネルギーは  $4.78 \times 10^{-19} J$  であり、本値と類似した値<sup>5)</sup> を示していることから、ここで得られた  $Q_a$  は本合金中の Mo の拡散の活性化エネルギーに相当するものと考えられる。

#### (b) 最小クリープ速度の温度・応力依存性

クリープ変形は一般に温度  $T$ 、応力  $\sigma$  の関数として次式によって表されるものとする<sup>6)</sup>。

$$\dot{\epsilon}_m = B\sigma^n \exp(-Q_c / kT) \quad (2.12)$$

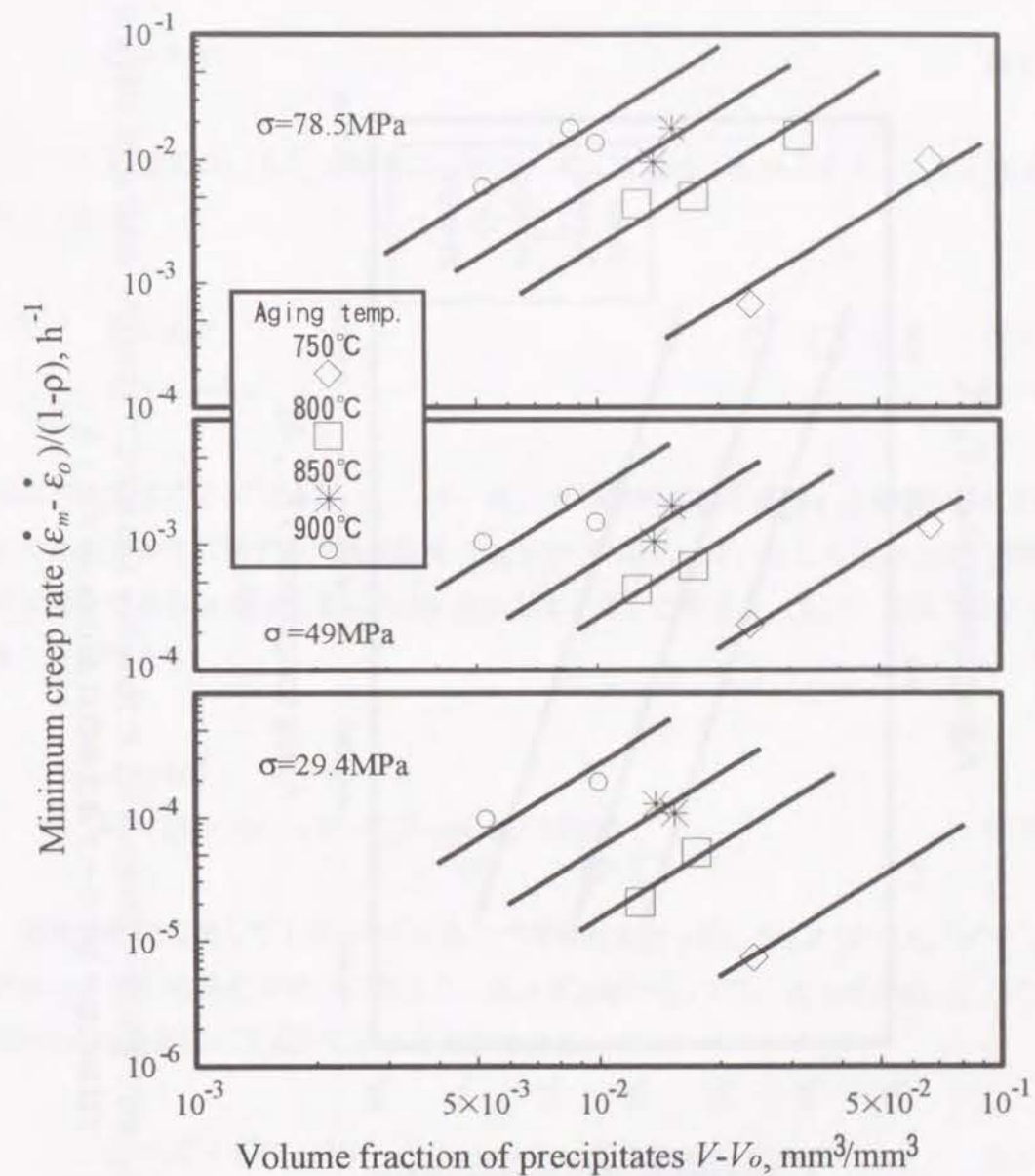


Fig.2.16 750-900°C 1000-10000h 時効した Hastelloy X の 850°C 78.5MPa, 49MPa, 29.4MPa におけるクリープ速度と粒内析出物の体積率の関係 ( $\dot{\epsilon}_0$ 、 $V_0$ は $\dot{\epsilon}_m$ 、 $V$ の時効前の値)



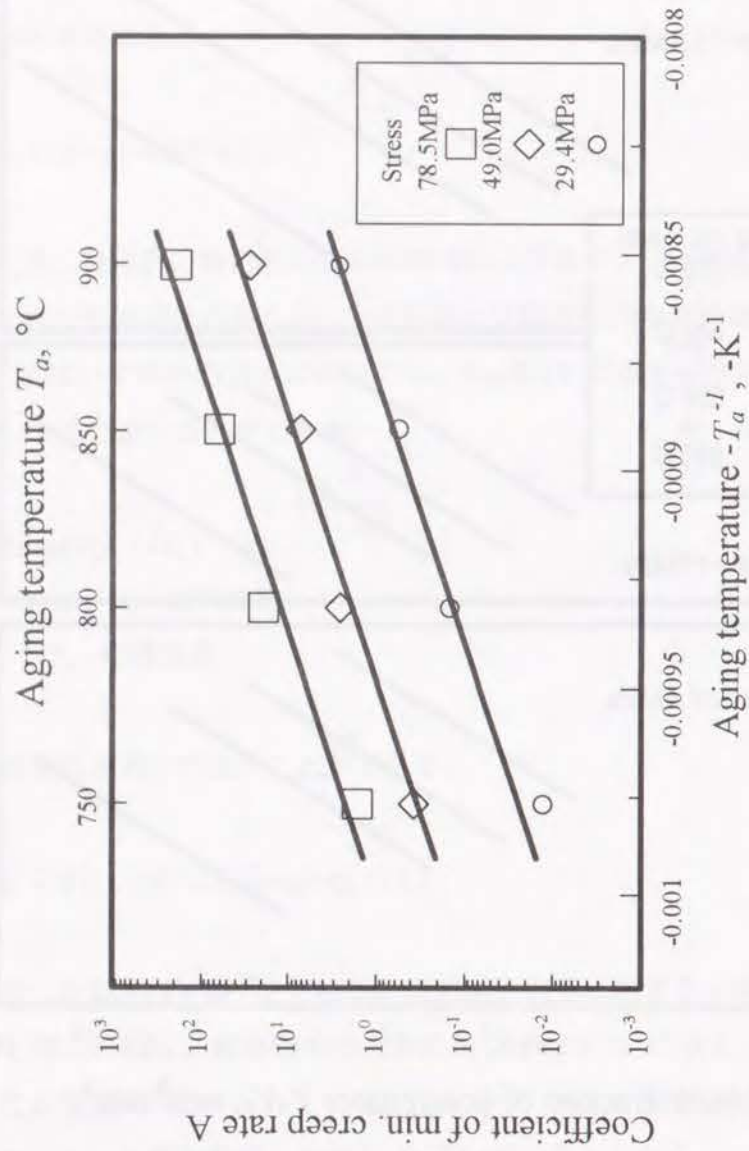


Fig.2.17 750~900°Cで1000~10000h時効したHastelloy Xの850°Cで75.5MPa, 49MPa, 29.4MPaのクリープ試験におけるクリープ速度係数のArrheniusプロット

ここで、 $B$ は組織、温度、その他の環境に関するパラメータ、 $Q_c$ はクリープの活性化エネルギーである。

一定温度条件下では(2.12)式は $n$ を応力指数とするべき乗式となる。

$$\dot{\epsilon}_m = B' \sigma^n \quad (2.13)$$

ここで、時効前の $\dot{\epsilon}_0$ も $\dot{\epsilon}_m$ と同様に(2.13)式にて表せるものとする $\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0$ も同様に表せることから、

$$\dot{\epsilon}_0 = B_0 \sigma^n \quad (2.14)$$

$$\dot{\epsilon}_m - \dot{\epsilon}_0 = B_1 \sigma^n \quad (2.15)$$

のように表すことができる。ここで、 $B_0$ 、 $B_1$ は材料定数である。(2.11)式の $A'$ と(2.14)式の $\dot{\epsilon}_0$ の応力依存性に関する実験結果をFig.2.18に示す。 $A'$ 、 $\dot{\epsilon}_0$ とも応力と良い相関があり、その傾きである $n$ 値はともに5.03を示している。これより(2.11)式は、以下のように表すことができる。

$$A' = A_1 \sigma^n$$

$$\dot{\epsilon}_m = [B_0 + A_1(1-\rho)(V-V_0)^2 \exp(-Q_a/kT_a)] \sigma^n \quad (2.16)$$

温度依存性についても(2.12)式にもとづき検討を行った。Fig.2.19に $\dot{\epsilon}_m/\sigma^n$ をArrheniusプロットした結果を示す。これより、 $B_0 = B_0^* \exp(-Q_c/kT)$ 、 $A_1 = A_1^* \exp(-Q_c/kT)$ とすると(2.16)式は最終的に下式にて示すことができる。

$$\dot{\epsilon}_m = [B_0^* + A_1^*(1-\rho)(V-V_0)^2 \exp(-Q_a/kT_a)] \sigma^n \exp(-Q_c/kT) \quad (2.17)$$

$A_1^*$ 、 $B_0^*$  : 材料定数

ここで得られたクリープの活性化エネルギー $Q_c$ は $8.19 \times 10^{-19} J$ である。Niの自己拡散エネルギーが $4.68 \times 10^{-19} J$ であることと考慮すると、かなり高い値を示している<sup>5)</sup>。これは、固溶強化元素の添加および粒界あるいは粒内析出によりクリープ中の転位の回復が遅くなったことに起因するものと考えられる。

時効材の粒界被覆率と粒内析出物の体積率から(2.17)式を用い求めた最小クリープ速度の



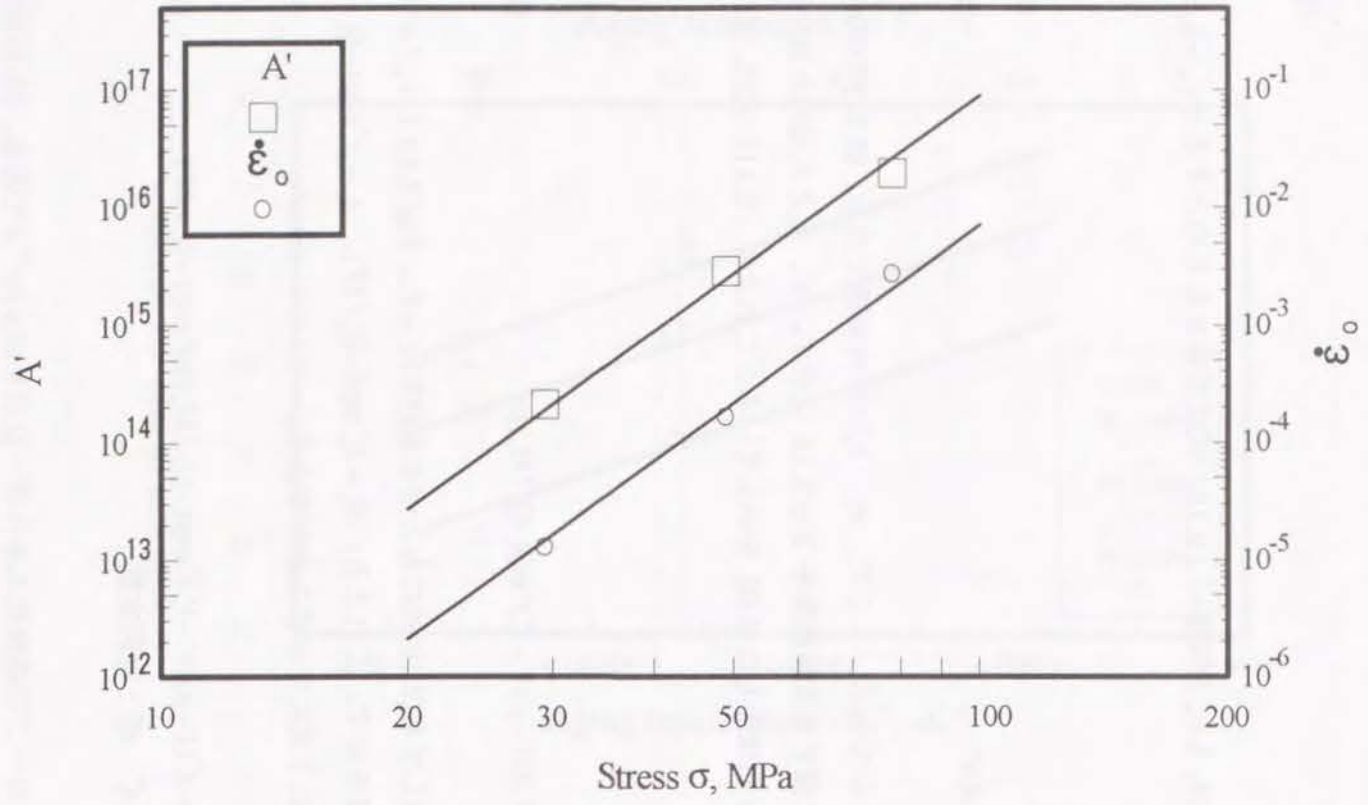


Fig.2.18 750~900°Cで1000~10000h時効した Hastelloy X の 850°Cでの最小クリープ速度と応力の関係

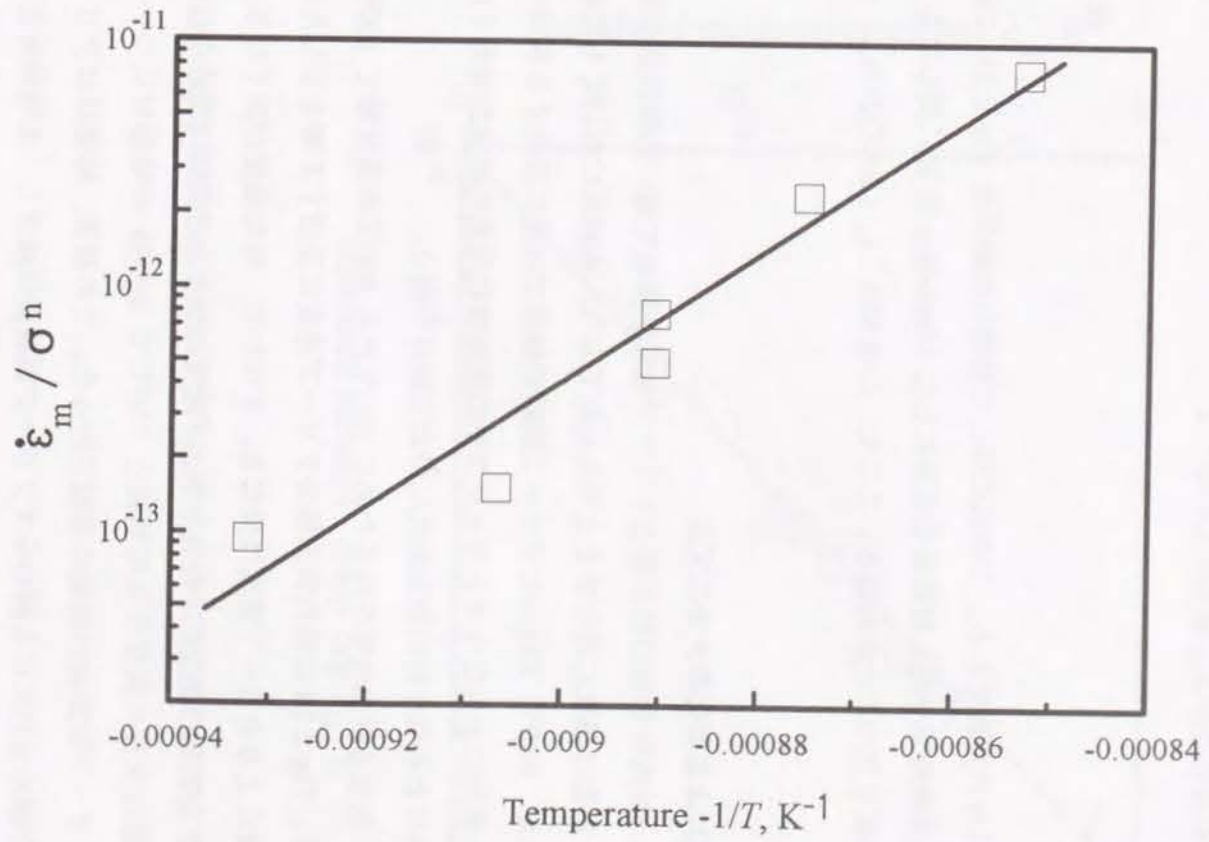


Fig.2.19 Hastelloy X 溶体化処理材の最小クリープ速度と試験温度の関係



推定値と実験値の関係を示したものを Fig.2.20 に示す。両値はほぼ同じ値を示しており、(2.17)式で最小クリープ速度が組織から精度良く推定できることがわかる。

### (c) クリープ破断寿命の検討

クリープ破断寿命  $t_r$  と最小クリープ速度  $\dot{\epsilon}_m$  とは、Monkman-Grant の経験式を用いて、次式の形で表されることがよく知られている<sup>7)</sup>。

$$\dot{\epsilon}_m \cdot t_r^p = C \quad (2.18)$$

ここで、 $p$ 、 $C$  は材料定数である。この式に即して整理した結果を Fig.2.21 に示す。この図より、長時間の加熱時効を施し材質劣化をきたした Hastelloy X 材に関しても、(2.18)式で表される関係が成り立つことがわかる。ここで、 $C=0.352$  [ $\dot{\epsilon}_m$ : $h^{-1}$ ,  $t_r$ : $h$ ]、 $p=1.15$  である。

### (d) 粒内析出による弱化的メカニズム

(2.17)式より、粒内析出物の析出量とクリープ強度が極めて強い相関関係があることがわかった。通常、析出は強化に寄与すると考えられており、本結果においても常温の強度は析出強化を示したが、850°Cで行ったクリープ試験の結果では逆に弱化する傾向を示した。この原因として、析出にともなうマトリックス中の固溶強化元素の減少が考えられるが、ここではまず、それにとまなう析出相の変化について検討を行う。

本供試材は、異なる析出状態を得るために750°Cから900°Cの温度域で10000hまでの時効を行っている。Fig.2.16に粒内析出物のクリープ速度に及ぼす影響を示したが、同じ析出量でも時効温度によりクリープ速度は異なる。すなわち、時効温度が高くなるほどクリープ変形抵抗は小さくなる。ここでは最小クリープ速度にほとんど差異は認められないが、粒内析出物の析出量は大きく異なる未時効材と750°Cで3000hの時効材について、850°Cで78.5MPaのクリープ試験後の組織の比較を行った。この結果、時効材はクリープ試験前には多量の析出が認められたにも関わらずクリープ試験後は減少し、未時効材とほぼ同等の析出量レベルまで低下することが認められた。各時効温度毎の析出物の挙動を Fig.2.11 に示したが、時効温度が高くなるほど粒内析出物の総析出量は低くなる傾向が認められている。クリープ試験は850°Cで行っていることから、これより低い時効温度で析出した析出物は、この温度で安定に存在し得る析出レベルまで減少したものと考えられる。

Table 2.2 に各時効温度において時効時間とともに変化する安定な析出相の種類を示す。

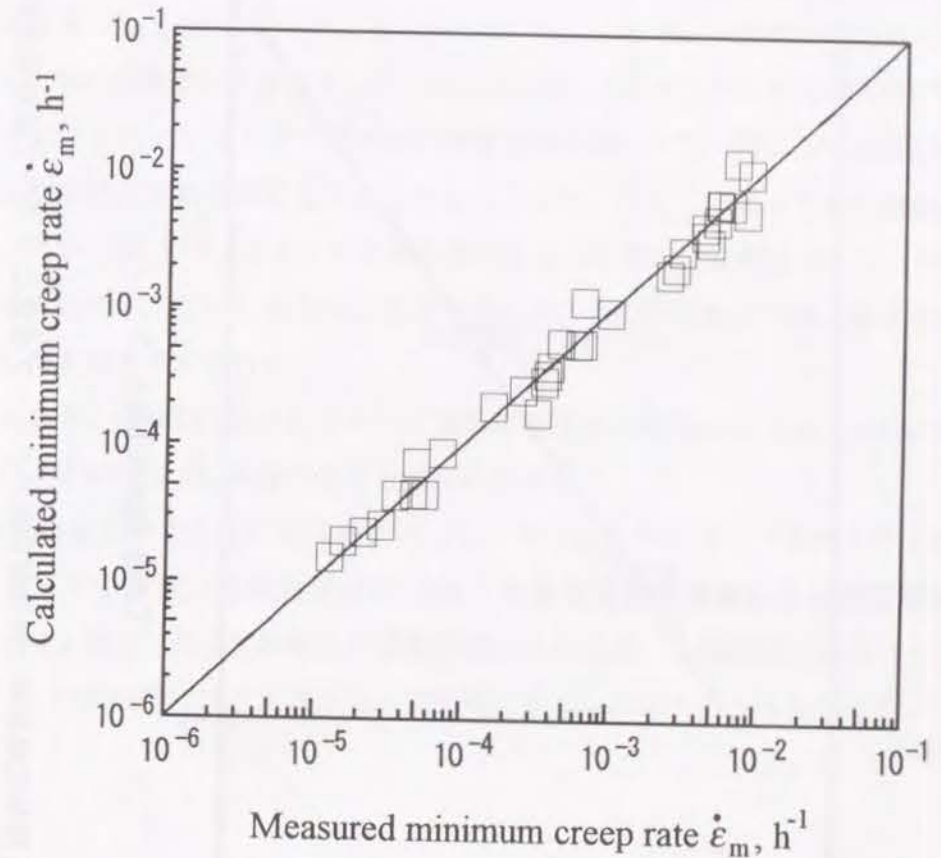


Fig.2.20 Hastelloy X 溶体化処理材および時効材のクリープ速度の実測値と計算値の相関



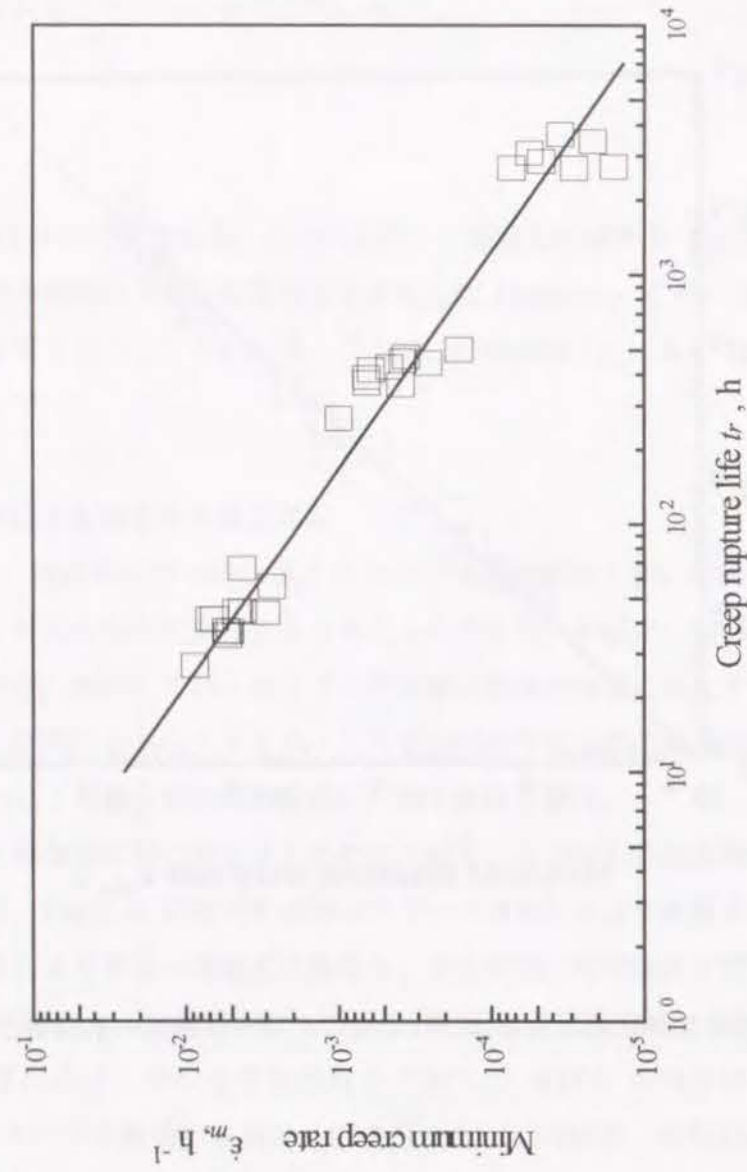


Fig.2.21 Hastelloy X 溶体化処理材と時効材の最小クリープ速度とクリープ破断寿命の相関

10000h までの時効材の結果では、いずれの時効温度においても  $\mu$  相は常に安定であるのに対し、750°C から 800°C で比較的安定な  $M_{12}C$  は 850°C では不安定な挙動を示した。このことから、 $M_{12}C$  は 850°C におけるクリープ試験中にこの温度で安定に存在し得る析出量までマトリックス中に固溶し強度には寄与しなかったものと考えられる。また、各時効材の強度差は各時効中に析出した  $\mu$  相の析出量に支配されているものと考えられる。

次に、マトリックス中の固溶強化元素の変化について検討を行う。時効による析出物中の元素濃度の変化を Fig.2.12 に示した。析出物中の Mo, Cr, Fe の濃度が時効とともに増しており、特に、Mo の濃度の上昇は著しかった。EDX によるマトリックスの元素分析の結果を Table 2.3 に示したが、マトリックス中の固溶強化元素のうち、特に Mo の濃度の低下は著しく、析出物中の元素濃度の変化とよく呼応していた。ここでは併せて析出相毎にその元素分析も行ったが、 $M_{12}C$  が Cr リッチな炭化物であるのに対し、 $\mu$  相は Mo リッチな金属間化合物であることから、この  $\mu$  相の析出がマトリックス中の固溶強化元素である Mo の濃度低下をきたしたものと考えられる。

以上のことから、850°C におけるクリープ強度の低下の主要因としては、 $\mu$  相の析出によるマトリックス中の固溶 Mo 濃度の低下と考えられる。

850°C で 10000h の時効をした供試材を 850°C、78.5MPa のクリープ条件下で 15h 保持し作成したクリープ中断材（破断寿命は約 40h）の透過電子顕微鏡による薄膜観察結果を Fig.2.22 に示す。 $M_{12}C$  周辺には転位の集積が認められるが、 $\mu$  相周辺にはほとんど認められておらず、この析出物はほとんどクリープ強度に寄与しないものと考えられる。

## 2. 4 小括

ガスタービン燃焼器用材料 Hastelloy X の経年劣化挙動を解明し、燃焼器の劣化損傷予測システムの開発を行うための基盤技術として、実験室で 750°C ~ 900°C の長時間時効材を作成し、時効による析出物の析出形態を評価するとともに、機械的性質に及ぼす影響についても検討を行った。この結果、常温の強度は析出物の粒子間距離の逆数に比例し Orowan の by-pass model で説明できるを確認できた。また、クリープ強度は、粒内析出物の増加により固溶強化元素の固溶量の低下を招き劣化するが、析出相が粒界を覆う割合が高くなるとクリープ強度の低下を抑制できることを実験的に示し、新しい強化機構を確認するとともに、組織から強度を予測する評価式を提案することができた。得られた結果を要約すると以下のとおりである。





Fig.2.22 850°C 78.5MPaで15hのクリープ試験（通常の破断時間：40h）を行ったクリープ中断材の薄膜観察結果

- 1) 未時効時は  $M_6C$  が若干量認められるだけであるが、時効により結晶粒界および粒内に炭化物あるいは金属間化合物が析出し、その後凝集粗大化する。その速度は時効温度が高いほど大きい。
- 2) 750~850°Cでの時効では、主な析出物は  $M_{12}C$  と  $\mu$  相、900°Cでは  $M_6C$  と  $\mu$  相であるが、時効時間とともに  $\mu$  相の占める割合は多くなる。
- 3) 常温における引張強さ、耐力、硬さは析出物間距離の逆数の一次関数で表せ、Orowan の by-pass モデルに従う。
- 4) クリープ速度に及ぼす析出物の効果は、粒界析出物はクリープ抵抗の強化に、粒内析出物は弱化に寄与する。また、粒界析出物の粒界被覆率  $\rho$ 、粒内析出物の体積率  $V$  および負荷応力  $\sigma$ 、試験温度  $T$  の関数として、以下に示す式で表すことができる。

$$\dot{\epsilon}_m = [B_0^* + A_1^* (1 - \rho)(V - V_0)^2 \exp(-Q_a / kT_a)] \sigma^n \exp(-Q_c / kT)$$

ここで、 $V_0$  は時効前の粒内析出物の体積率、 $Q_a$  は時効による組織劣化の、 $Q_c$  はクリープの活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $B_0^*$ 、 $A_1^*$ 、 $n$  は材料定数である。

- 5) クリープ破断寿命はクリープ速度と Monkman-Grant の関係式で表すことができる。したがって、これと上式を組み合わせると析出物の状態量から破断寿命を推測することができる。
- 6) 時効によるクリープ抵抗の低下は、 $\mu$  相の析出にともなうマトリックス中の Mo 濃度の低下が主原因であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 竹山雅夫, 川崎薫, 松尾孝, 田中良平, "Ni-20Cr-Nb-W 系合金の高温クリープ特性に及ぼす粒界析出相の効果", 鉄と鋼, 72(1986), pp1605-1612.
- 2) H.M.Tawancy, "Long-term Aging Characteristics of Hastelloy X", J. Mater. Sci., 18 (1983), pp.2976-2986.
- 3) Abdel Monem ElBatahgy, 松尾孝, 菊池實, "Nimonic 80A における  $\gamma'$  相の粒界析出強化", 学振 123 委研究報告: 第 1・2 分科会, 30(1989), pp.41-49.
- 4) 石井龍一, Abdel Monem ElBatahgy, 寺田芳弘, 松尾孝, 菊池實, "Inconel 617 の高温クリープにおける炭化物による粒界析出強化", 材料とプロセス, 2(1989), p.1857.



- 5) 金属の蠕变 (日本金属学会編), (1984), pp.27-28, 丸善.
- 6) J.Harper and J.E.Dorn, "Viscous Creep of Aluminum near its Melting Temperature", Acta. Met., 5(1957), pp.654-665.
- 7) F.C.Monkman and N.J.Grant "An Empirical Relationship between Rupture Life and Minimum Creep Rate in Creep Rupture Tests", Am.Soc.Test.Mater. Proc., 56(1956), pp.593-620.

### 3. 動翼の材料劣化

#### 3. 1 緒言

IN738LC は, Al および Ti を約 3.4%含有する  $\gamma'$ 相  $[\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})]$  析出強化型 Ni 基铸造合金である。優れた耐高温腐食性と高温強度を有しており, 1970 年以降陸用ガスタービンの動翼材として広く用いられている。Cr を約 16%含有しており, 耐高温腐食性に優れることから, コーティングを施すことなく使用されるケースもあるが, ガスタービン入口温度の高温化と使用燃料の多様化に対応して 1970 年代後半より Pt-Al 拡散コーティングに代表される耐高温腐食・耐高温酸化用コーティングを施し, 運転に供されている<sup>1)</sup>。

ここでは, 動翼の寿命評価法に関する基盤研究の一環として, 約 2 年毎に行われる定期点検時に採取した動翼の破壊試験をもとに実機部位の劣化・損傷の実体を述べ, 本部材の寿命を支配する要因を明らかにする。次に基材の寿命評価技術開発を目的として, 実機で認められた経年劣化を再現するため, 実験室にて長時間時効を行った IN738LC 材を用い, 動翼の基材の経年劣化挙動を明らかにするとともに, 析出物の過時効挙動と機械的性質, 特に高温でのクリープ抵抗の変化との相関の検討を行う。

#### 3. 2 実機動翼の劣化調査

##### 3. 2. 1 調査方法

実機ガスタービン中で約 10000h および 20000h 使用された動翼を破壊調査に供した。Fig.3.1 に供試翼の試験片採取要領を示す。翼有効部の翼長方向の中央部からクリープおよび引張試験片を採取するとともに, 翼長方向に垂直な薄板を翼有効部中央から採取し, 翼長方向に平行な面の組織観察を行った。組織観察は, マーブル試薬でエッチングした後, 2 段階レプリカ法を用い, 透過電子顕微鏡にて本材料の主強化相である  $\gamma'$ 相  $[\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})]$  に着目し観察を行った。また, 画像処理解析によって結晶粒内に析出した  $\gamma'$ 相の粒径および単位面積当たりの析出物の個数(析出密度)を求めた。また, 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い, 組織観察と同じ試料を用いてクリープボイドの観察も行っている。

コーティング層の劣化調査は, 約 25000h 実機運転に供した Pt-Al コーティングを施した翼を用いている。ここでは, 翼有効部の翼長方向に垂直な 3 断面について試料表面を研磨し, エッチングしない状態で SEM の反射電子像による観察を行った。



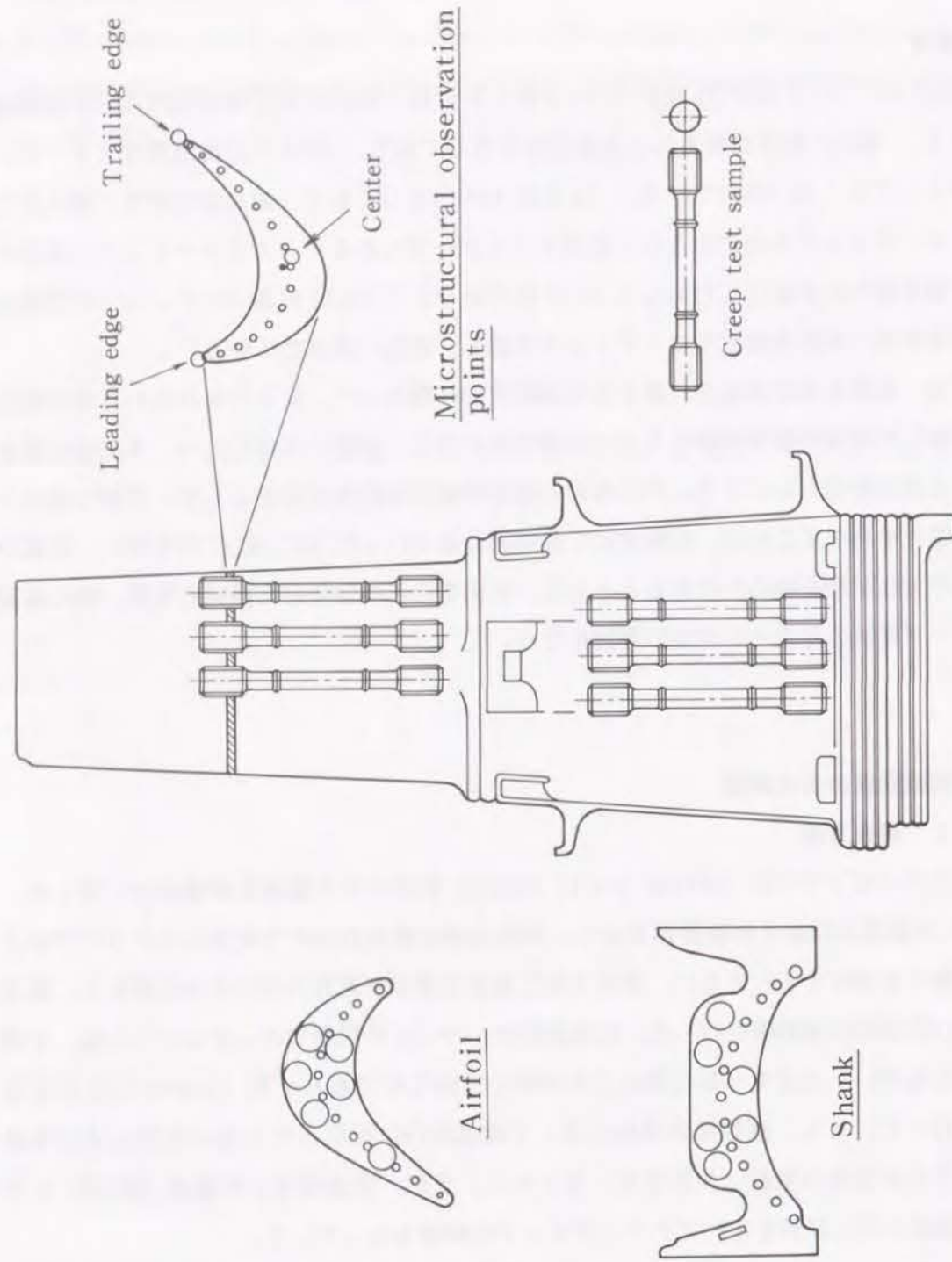


Fig.3.1 供試翼の試験片採取要領

### 3. 2. 2 調査結果および検討

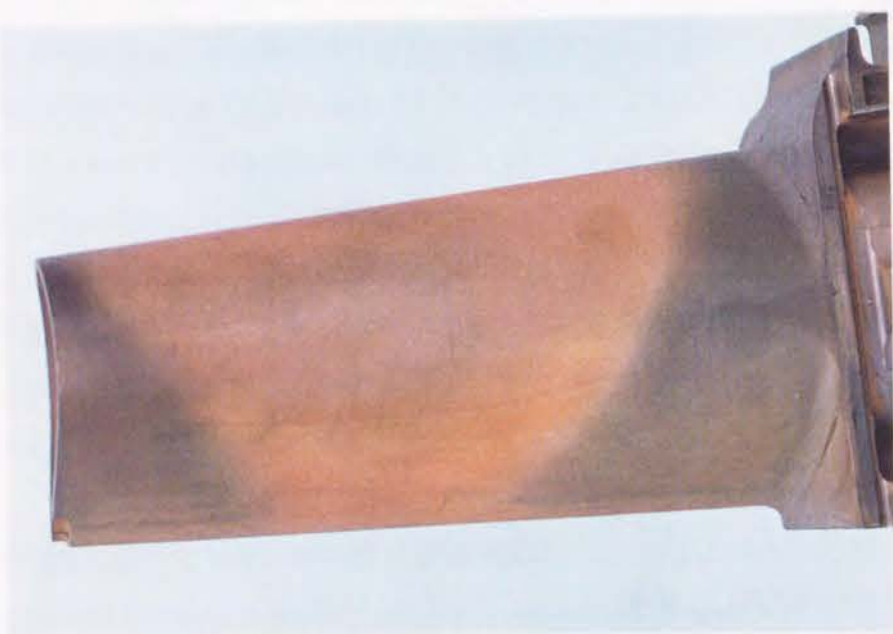
Fig.3.2 に約 25000h 実機運転に供した初段動翼の外観目視および蛍光浸透探傷検査の結果の写真を示す。外観上は、翼有効部に冷却空気中に含まれるコンプレッサーあるいは配管を通過する時点で混入する酸化鉄等が付着し赤褐色の変色が認められるが、それを除けば、約 4 年間実機運転に供したにもかかわらず、新翼と比較し顕著な変化は認められていない。しかし、蛍光浸透探傷検査を行うと、表面上に多数のき裂インディケーションが認められている。動翼の表面に施した Pt-Al コーティングは、NiAl あるいは PtAl<sub>2</sub> の金属間化合物を形成しており、靱・延性に乏しい<sup>2)</sup> ことから、ガスタービンの起動停止にともなう熱疲労によりき裂を生じたものと考えられる。このき裂は、いずれもコーティング層に生じた表面き裂であり、基材内部に進展し翼の飛散に結びついたという事例は認められていない。

実機翼より採取した試験片によるクリープ破断試験結果を Fig.3.3 に示す。新翼から採取した試験片のデータおよび公表されている IN738LC 材のデータバンドを付記したが、使用材は高応力側で若干の破断寿命の低下が認められるもののいずれの使用翼においてもほぼ新翼と同等の強度を示している。本翼は約 50000h で交換されているが、本試験結果に関する限り寿命の消費は認められていない。

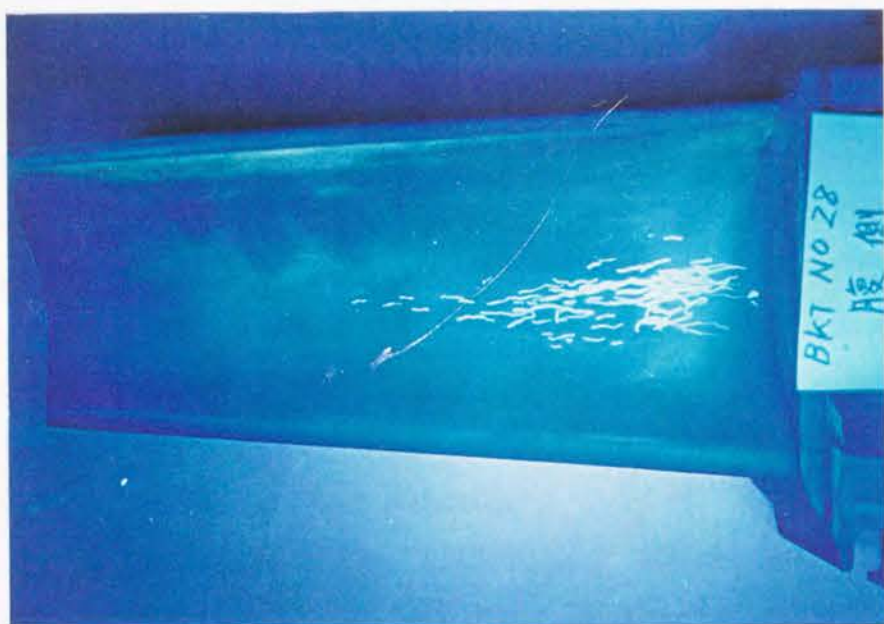
機械試験に供した翼を用いて行った実機翼の組織観察結果を Fig.3.4 に示す。新翼の組織は、約 0.5 $\mu$ m 程度の立方状の  $\gamma'$  相と約 0.02 $\mu$ m 程度の微細な球状の  $\gamma'$  相が混在した組織を呈しているが、実機の運転に供することにより、特に翼有効部の表層部近傍（表層下約 1~3mm の部分を観察）では微細な  $\gamma'$  相の消失と、立方状の  $\gamma'$  相の球状粗大化が顕著に認められている。この変化は、同じ断面においても翼周の位置でも差異があり、翼前縁部および後縁部の腹側において特に顕著であることが認められている。ここでは、翼内部の観察も併せて行っているが、本翼は内部冷却を行っていることから、内部に行くに従いメタル温度は低下しており、冷却孔近傍ではほぼ新翼と同様の組織を呈している。クリープ破断試験で寿命低下が認められなかったのは、試験片を表層部の組織変化の顕著な部位から採取できなかったことに起因しているものと考えられる。ここでは、クリープポイドの有無の観察も行っている。SEM を用いて結晶粒界あるいは析出物周辺の組織を特に注意して観察しているが、クリープポイドはこれまでのところ認められていない。また、 $\gamma'$  相の形状が応力の影響で応力方向に垂直な方向に変形する Rafting と呼ばれる組織も認められていない。

Fig.3.5 に、約 25000h 実機運転に供した翼の翼中央部のコーティング層観察結果を X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた Al, Ti の線分析結果とともに示す。翼付け根部の比較的溫度が低く組織変化の少ない部位では、コーティング層、拡散層、基材と明確な境界が認められており、表層部で Al, Pt の濃化が認められるのに対し、高温部では Al, Pt





Visual inspection



Penetrant inspection result

Fig.3.2 供試翼の外観観察結果

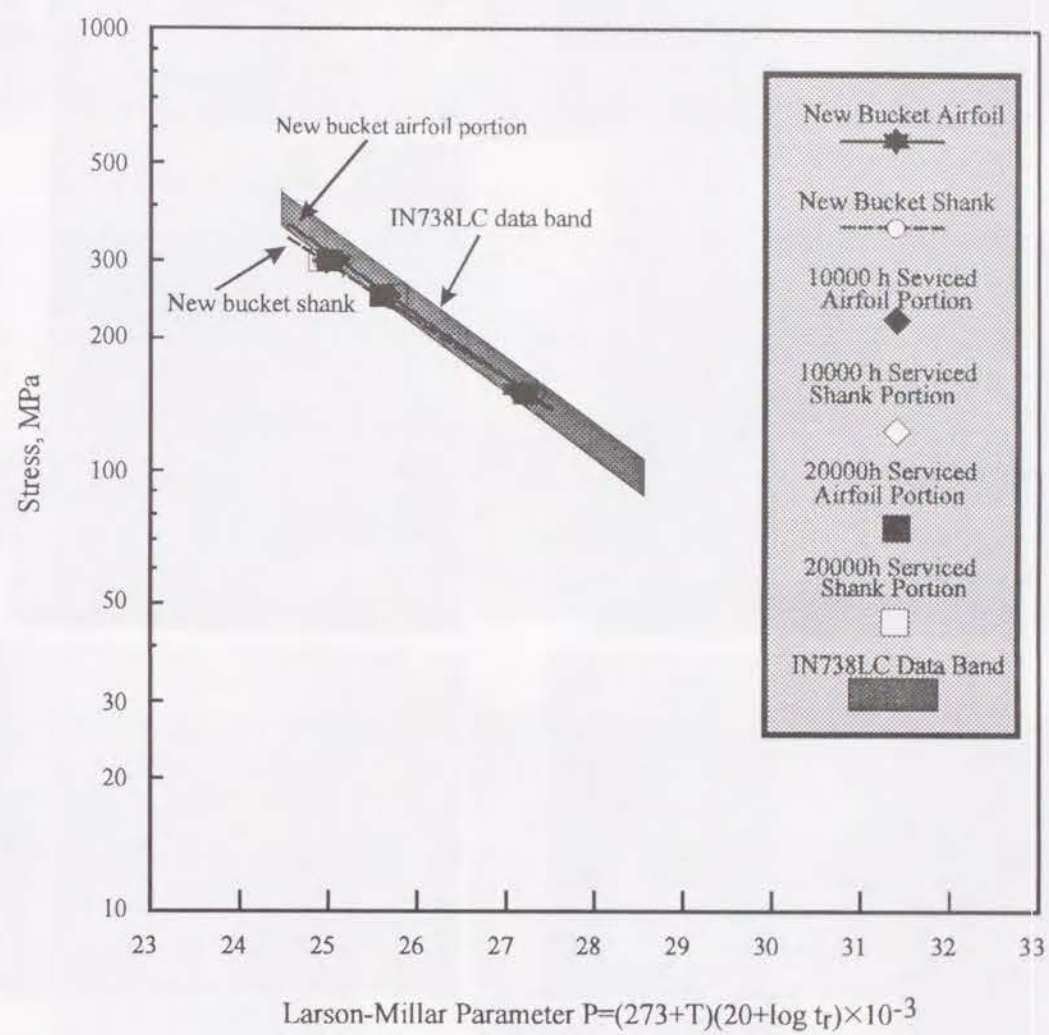


Fig.3.3 実機翼より採取した試験片によるクリープ破断試験結果



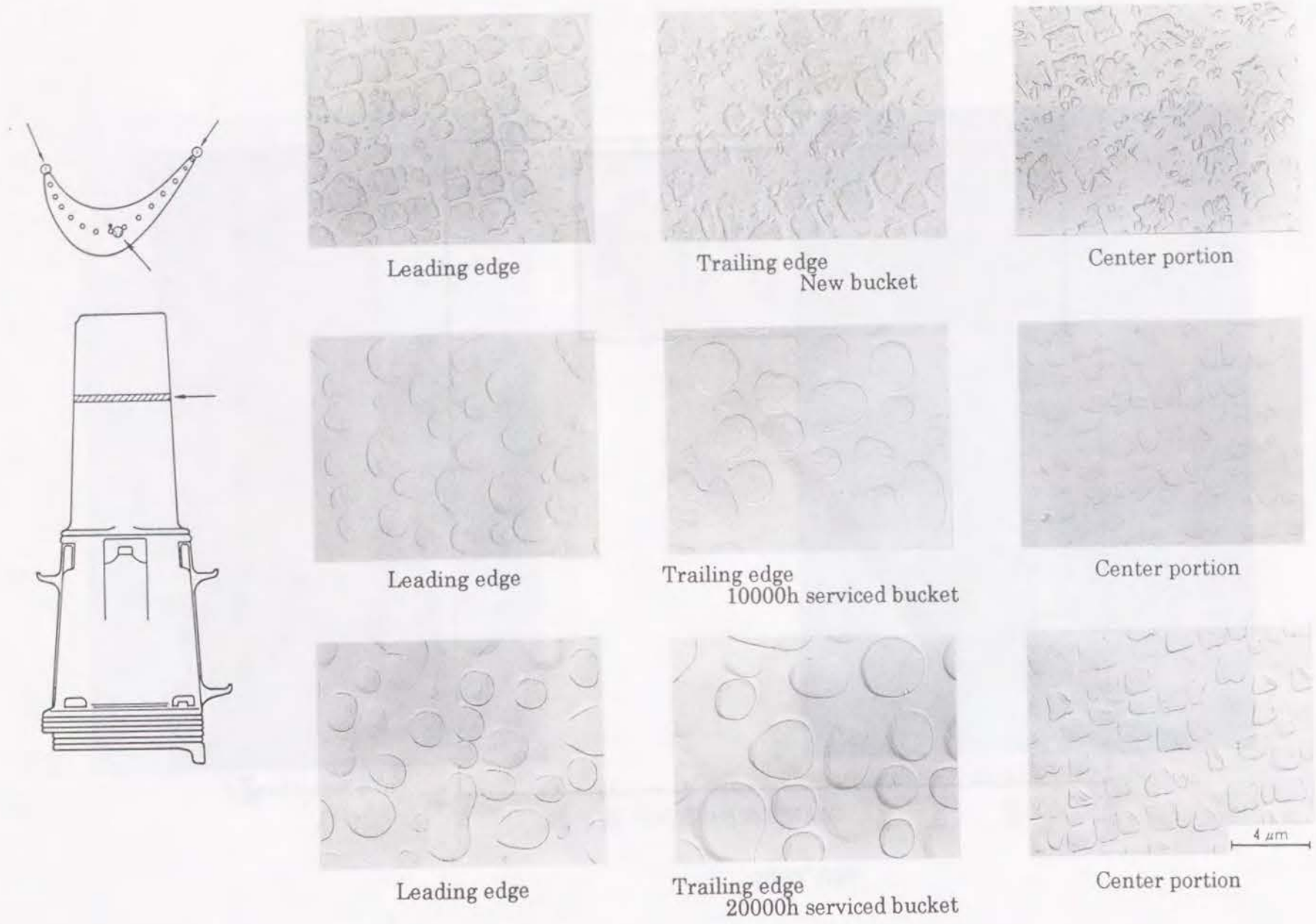


Fig.3.4 実機翼の組織観察結果

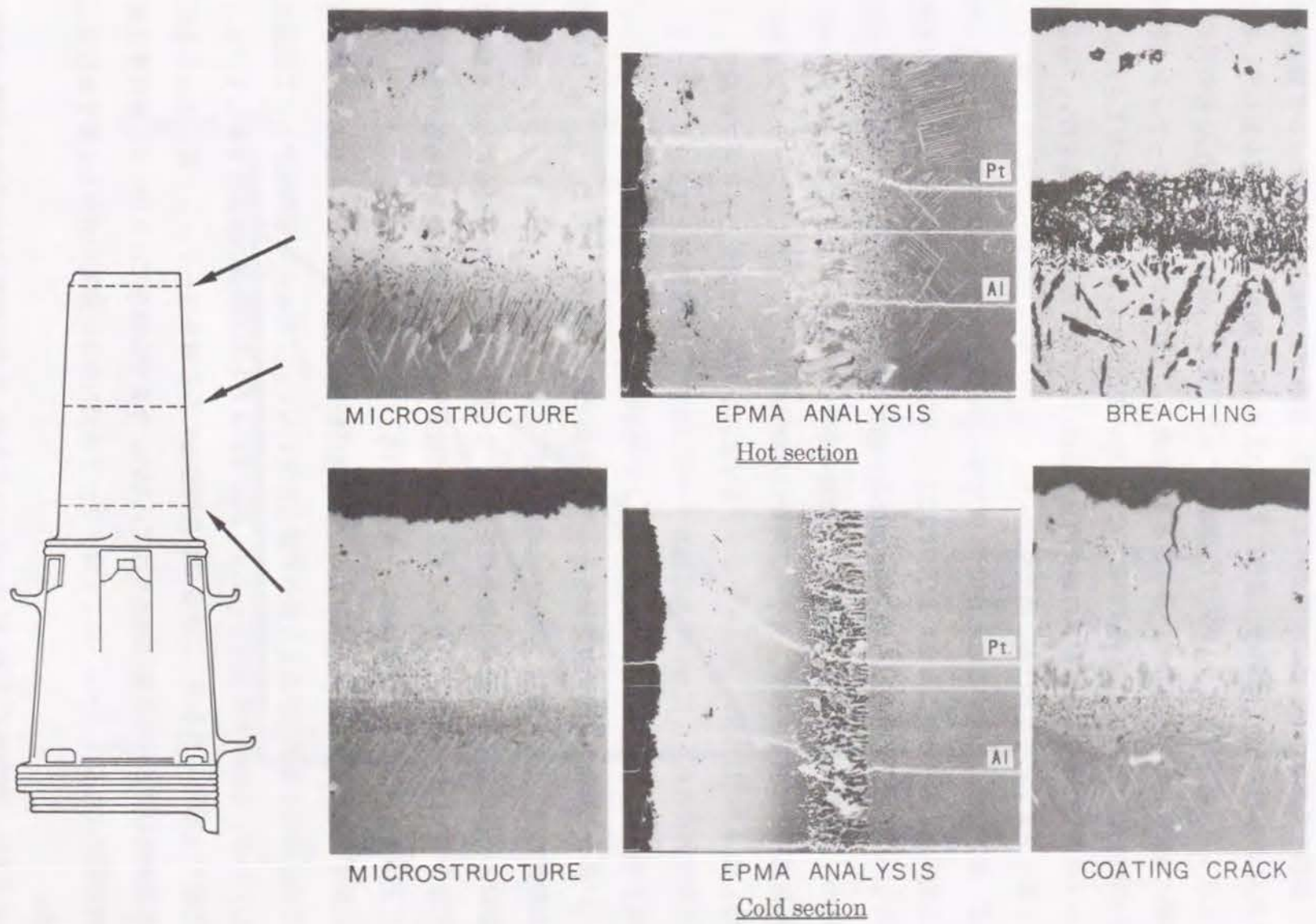


Fig.3.5 実機翼のコーティング層組織観察結果



の均質化と濃度の低下が進んでおり、組織境界の不明瞭化とコーティング層内の Al 濃度の低下に起因する塊状の  $Ni_3Al$  の析出が生じている。低温部位の組織はコーティング層の大部分が  $NiAl$  の単相であり、最外層は場合によっては  $PtAl_2$  と  $NiAl$  の 2 相組織を呈していると考えられるが、高温部位は  $Pt$  が完全に固溶しており、また、 $NiAl$  相中に  $Ni_3Al$  相の析出と基材側に  $Al_3Ni$  の析出が生じているものと考えられる。これらはいずれもコーティング層中の Al の基材側への拡散による濃度の低下にともない変化が生じているものと考えられる。

これらの調査結果をもとに動翼の寿命消費形態について以下のような考察を行い、寿命診断に必要と考えられる要素技術の抽出を行った。

まず、動翼の寿命に関する考え方についてであるが、基材のクリープ寿命、コーティング層の劣化寿命、基材の腐食寿命およびそれにクリープが相乗した基材の腐食・クリープ相乗寿命の 4 つに分類する必要がある。各々の要因が動翼の寿命低下をもたらす相互関係を説明するため、その模式図を Fig.3.6 に示す。動翼の寿命は、コーティングに余寿命がある間は動翼の腐食寿命は消費されず、クリープ寿命のみが消費される。しかし、コーティング寿命を消費した  $t_1$  時間以降は、リコーティングせずに用いる場合は腐食とクリープが相乗した形で寿命は消費され、 $t_2$  においてある設計マージンを残した形で廃却となる。リコーティングを施す場合は、更に  $t_1$  時間のクリープによる寿命消費期間を有した後、リコーティングをしない場合と同様の寿命消費形態をとって  $t_3$  時間で廃却となる。ここで、 $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$  の関係は本動翼に関しては、現状  $t_2=2t_1$ 、 $t_3=3t_1$  となっている。また、リコーティングに際して再度新材と同様の溶体化・時効の熱処理を施す。この熱処理のクリープ寿命に与える影響については 5 章で検討するが、とりあえずここでは設計マージンを増す効果はあるが熱処理を施すことによる設計寿命の回復はないと考えている。

次に動翼の廃却基準について検討する。動翼は回転部品であるということもあり、燃焼器やノズルと異なり進展性のあるき裂は許容されていない。このためき裂発生をもって寿命と定義している。き裂の発生要因としては、熱疲労によるものが動翼の寿命を支配しているとする文献<sup>2)</sup>も認められるが、これまでの実機調査にみる限りコーティング層に入ったものを除き進展性のある疲労き裂は認められていない。今までの調査ではクリープに起因する損傷事例が認められることから、ここではクリープき裂の発生が動翼の寿命を支配するものとする。

Fig. 3.7 に、IN738LC と Pt-Al コーティングを用いた初段動翼における寿命消費の進行形態に関するコンセプトを示す。動翼の寿命の定義および要因を左の破線で囲った枠に記し

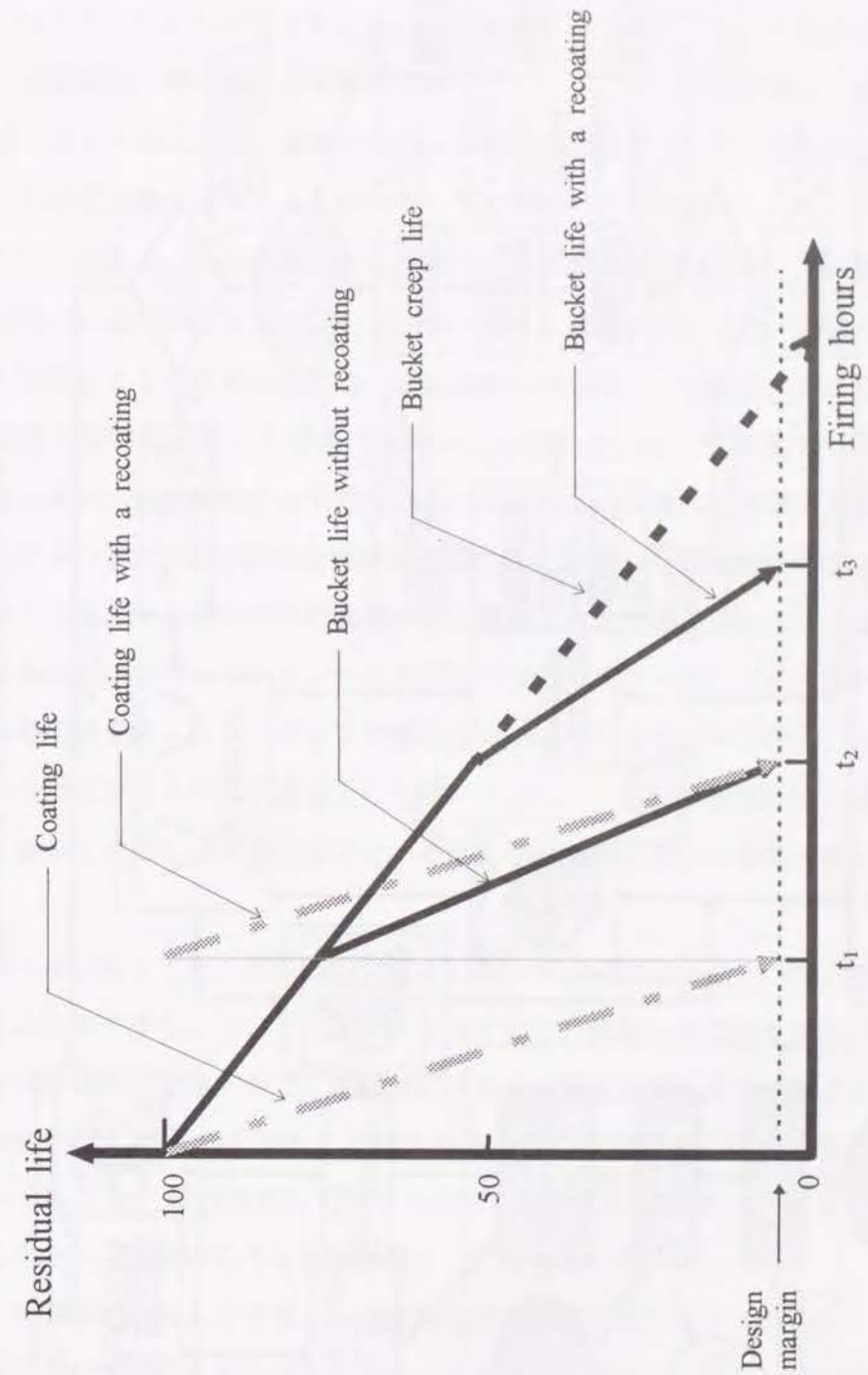


Fig.3.6 動翼の寿命消費におけるコーティング層と基材の寿命の考え方



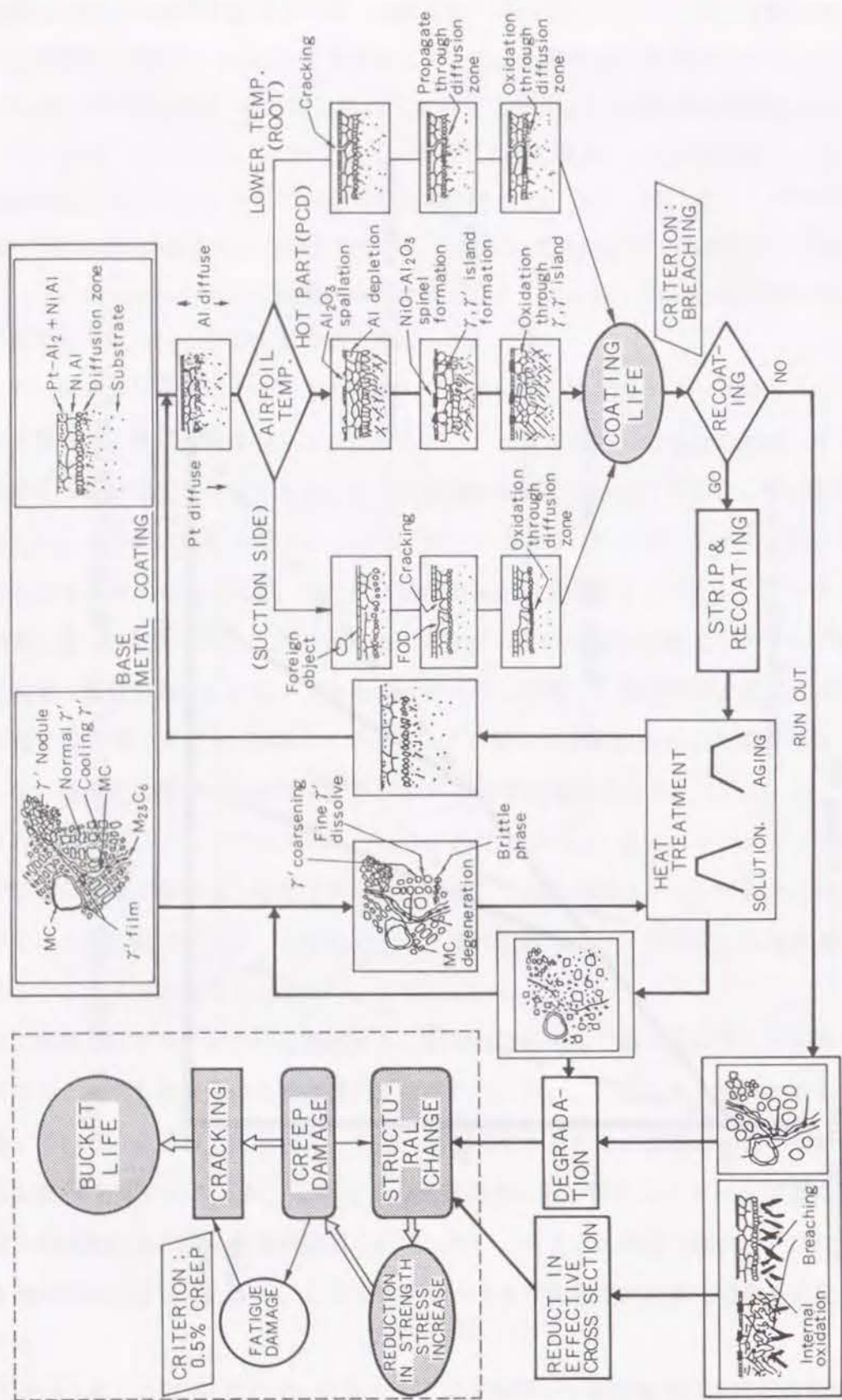


Fig.3.7 実機初段動翼の寿命消費形態のコンセプト

ている。翼表面にクリープき裂が発生した時点をも寿命と定義しているが、この種の材料では、翼表面に入るクリープき裂は第2次クリープ域から第3次クリープ域に移る時期に発生する。このため、この第3次クリープ開始時をもって動翼の寿命と考え、寿命のクライテリアとして0.5%クリープ歪を基準とすることを提案する。このクリープき裂発生を加速する要因として、高温腐食・酸化および材料劣化がある。ここではこの高温腐食・酸化および材料劣化を組織・構造の変化とし、組織の変化は材料強度の低下として、構造の変化は腐食減肉にともなう有効断面積の低下による実応力レベルの上昇として取り入れている。

破線枠の右側には、初段動翼の新材状態からの基材およびコーティング層の寿命消費形態を組織を中心に経時的にまとめている。コーティング層に関しては、高温部におけるAlの基材への拡散にともなう耐高温腐食・耐高温酸化性の低下、低温部における熱疲労き裂および翼先端部の異物飛来による損傷(FOD)に分類している。低温部で生じたコーティング層のき裂は基材への進展性があまり認められておらず、温度的にも低く高温酸化は認められないことから、また、FODは通常翼先端部に限られており偶発的なものであることから、最高温部である翼中央部の劣化の機構が最も重要であると考えられる。ここではAl拡散に起因した基材部におけるAlリッチな劣化相(以後、ブリーチング相と称する)の形成に着目し、この形成を持ってコーティング層は寿命に達したと判定している。また、コーティング層の寿命は基材のクリープ寿命よりも短いことから、基材に損傷が及ぶ前にリコーティングを行う場合と行わない場合に分けて、その各々の回復あるいは寿命消費のプロセスを記している。

基材の寿命に関しては、運転とともに生じるγ相の凝集粗大化とM<sub>6</sub>C等の針状の劣化相の析出により低下する。リコーティングを施す場合、拡散の熱処理を兼ねて新材と同様の溶体化・時効の熱処理を施すので、組織的にはある程度新材近くまで回復する。しかし、この熱処理は粗大化したγ相を完全に固溶させるまでには温度を上げない部分溶体化処理であることから粗大なγ相は残存しており完全には回復しない。また、クリープによる亜粒界の形成もクリープ強度の低下を来す要因として考えられる。

以上、実機調査にもとづきまとめた動翼の寿命消費形態のコンセプトをもとに、動翼の寿命評価技術として必要な要素技術あるいは考え方を構築する上において、評価しておくべき技術として以下の検討項目を抽出した。

- (1) 基材の組織変化がクリープ寿命に及ぼす影響およびその予測技術
- (2) コーティングの高温部における劣化を予測する技術



(3) リコーティング時に行う熱処理による基材の回復の寿命に及ぼす影響の把握

(2)は5章にて、(3)は6章にて検討した結果を詳説することとし、本章では、(1)について、基材の組織変化挙動を解明し、組織とクリープ余寿命を含めた機械的性質との相関について検討を行う。この組織変化を尺度とする評価技術は、冷却翼の場合、劣化・損傷が表層部で顕著であることから、表層部位における基材のき裂発生をもって寿命と定義している動翼においては極めて有効な評価手法であると考えられる。

### 3.3 IN738LCの組織劣化と機械的性質

#### 3.3.1 実験方法

実験に供した鋳造 Ni 基超合金 IN738LC の化学組成を Table 3.1 に示す。インベスティメントキャストにより 200×80×20mm に鋳造したブロック材に溶体化時効処理（1120°C×2 h Ar ガス冷却/843°C×24h Ar ガス冷却）を施した後、750°C、800°C、850°C、900°Cの4温度で24000hまでの高温時効を施し、組織および機械的性質に及ぼす高温時効の影響を調べた。

組織観察は、マーブル試薬でエッチングした後、2段レプリカ法を用い、透過電子顕微鏡にて特に本材料の主強化相である $\gamma'$ 相 [Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)] に着目して行うとともに、画像処理解析によって結晶粒内に析出した $\gamma'$ 相の粒径および単位面積当たりの析出物の個数（析出密度）を求めた。また、時効により析出した針状の炭化物の観察には、王水グリセリン溶液を用いた。

クリープ試験は850°Cで294MPaと245MPaの2条件で行った。試験後の試料は走査型電子顕微鏡（SEM）による破面観察に供した。また、800°Cで24000h時効した後850°C・294MPaの試験条件で45.1hのクリープ試験を行ったクリープ中断材について薄膜組織観察を行った。

Table 3.1 供試材 IN738LC の化学組成

C	Ni	Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Ta	Nb	B	Zr
0.10	Bal.	15.82	8.60	3.58	3.40	2.90	1.68	1.83	0.87	0.011	0.056

### 3.3.2 実験結果

#### (1) 新材、時効材の組織観察結果

Fig.3.8に、高温時効によるIN738LCのマイクロ組織の変化を示す。時効により結晶粒界あるいは粒内に $\gamma'$ 相の析出が生じており、その析出量は時効時間とともに、また、時効温度が高くなるほど多くなる傾向を示している。また、結晶粒内には針状相が析出している。この析出は750°C～850°Cの温度域では顕著に認められるが、900°Cではほとんど認められていない。

2段レプリカ法を用いた透過型電子顕微鏡による組織観察結果を Fig.3.9 および 3.10 に示す。結晶粒内の組織は、溶体化時効処理後は約0.4 $\mu$ mの立方状 $\gamma'$ 相と約0.02 $\mu$ mの微細な球状 $\gamma'$ 相が混在した組織を示しているが、高温時効により微細な $\gamma'$ 相はマトリックス中に固溶し、また、立方状の $\gamma'$ 相は粗大化し、丸みを帯びる傾向がある。また、結晶粒界では炭化物の析出と $\gamma'$ 相のfilm状析出が認められる。この $\gamma'$ 相filmの形成は比較的時効の初期で認められており、850°Cで3000hの時効では既に結晶粒界を100%被覆している。

結晶粒内に析出した $\gamma'$ 相の平均粒径等を画像処理により定量分析した結果を Fig.3.11 に示す。時効により $\gamma'$ 相の平均粒径あるいは単位面積当たりの析出物数（析出密度）は変化し、時効時間が長くなるほど、また、時効温度が高くなるほど粒径は増加し、析出密度は減少する。これに対して、 $\gamma'$ 相の総面積率は、変化量はわずかだが、1000hの時効でいったん減少した後3000hおよび10000hの時効で増加しており、24000hの時効では800°Cを除き再度低下する挙動を示している。

#### (2) 新材、時効材の常温における機械試験結果

Fig.3.12に750°C～900°Cの時効による硬さおよび引張性質の変化を示す。引張強さおよび伸びは時効によりいったん低下し、その後回復する挙動を示しているが、硬さ、0.2%耐力および伸びは750°Cおよび800°Cではほぼ一定ないしわずかに増加する傾向を、また、850°Cおよび900°Cでは減少する傾向を示している。

#### (3) 新材、時効材のクリープ試験結果

850°Cでのクリープ破断試験結果を Fig.3.13 に示す。破断強度は750°Cおよび800°Cの時効では10000h、24000hと時効時間が長くなるに従い低下する。しかし、850°Cの時効温度では3000h、900°Cの時効では10000hでいったん寿命は長くなり、その後の時効では短くなる傾向を示している。

また、クリープ速度に及ぼす時効の影響は、850°Cと900°Cにおいて10000hまでは顕著





Fig.3.8 IN738LC 時効材の光学顕微鏡観察結果  
850°C時効 : (a)0h 材, (b)1000h 材, (c)10000h 材, (d)24000h 材  
24000h 時効 : (e)750°C材, (f)800°C材, (g)850°C材, (h)900°C材

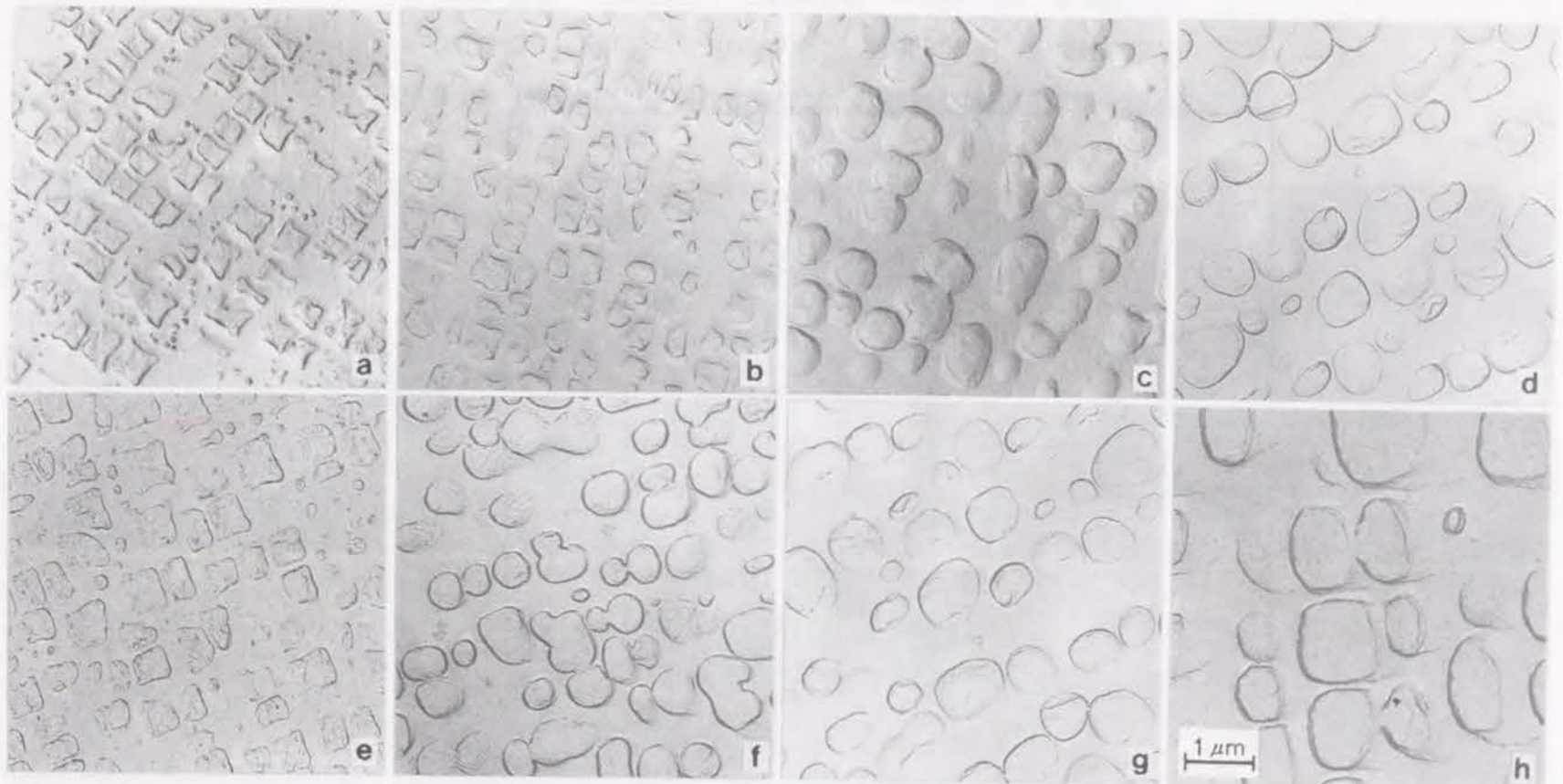


Fig.3.9 IN738LC 時効材の透過電子顕微鏡観察結果(結晶粒内)  
850°C時効 : (a)0h 材, (b)1000h 材, (c)10000h 材, (d)24000h 材  
24000h 時効 : (e)750°C材, (f)800°C材, (g)850°C材, (h)900°C材



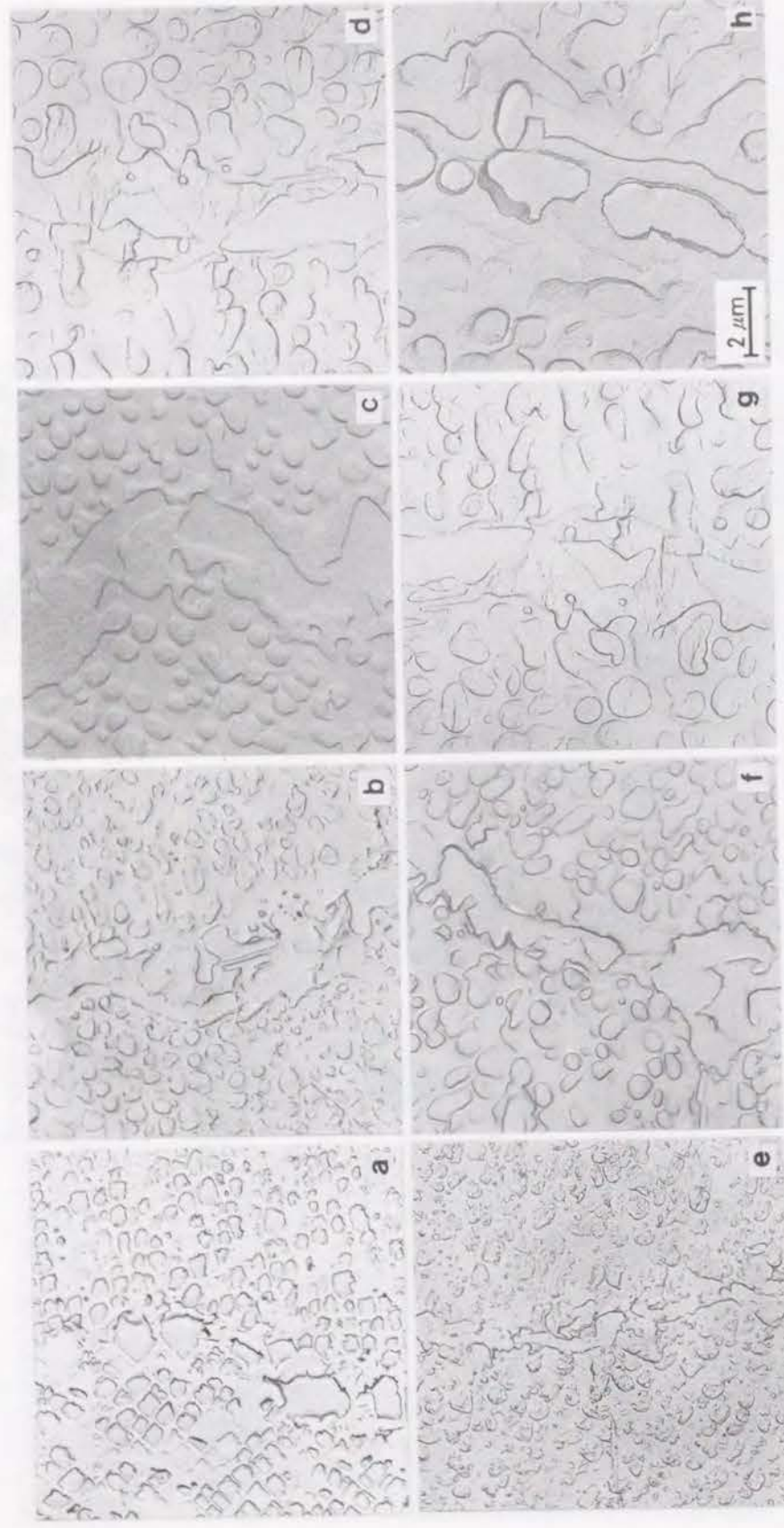


Fig.3.10 IN738LC 時効材の透過電子顕微鏡観察結果 (結晶粒界)  
 850°C時効 : (a)0h材, (b)1000h材, (c)10000h材, (d)24000h材  
 24000h時効 : (e)750°C材, (f)800°C材, (g)850°C材, (h)900°C材

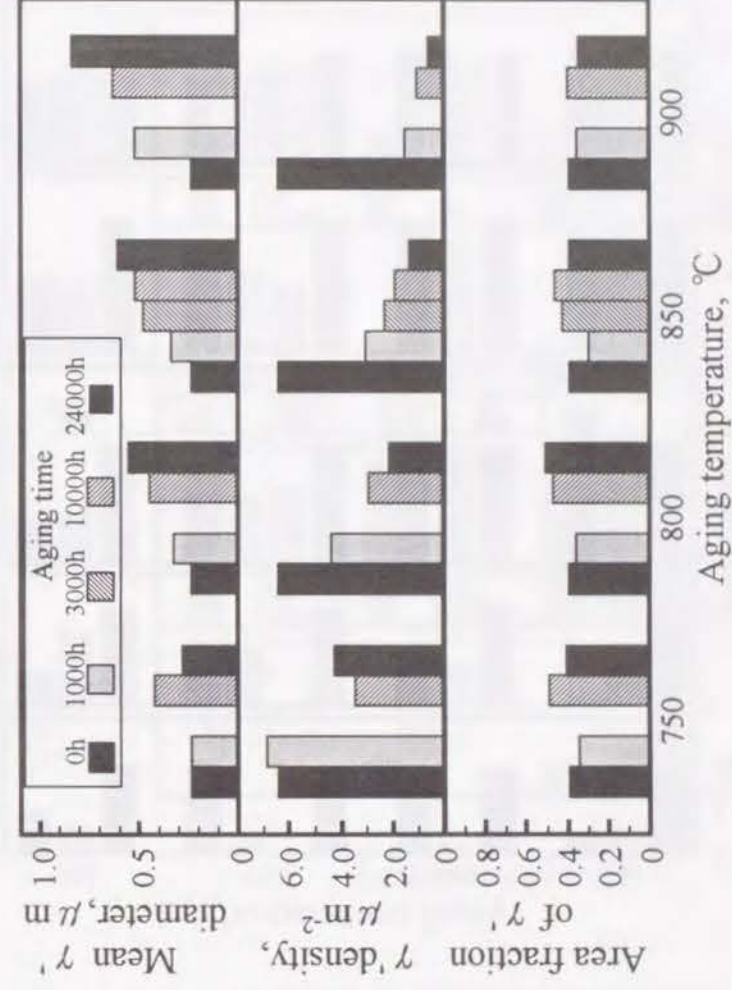


Fig.3.11 IN738LC 時効材の  $\gamma'$  相画像処理解析結果



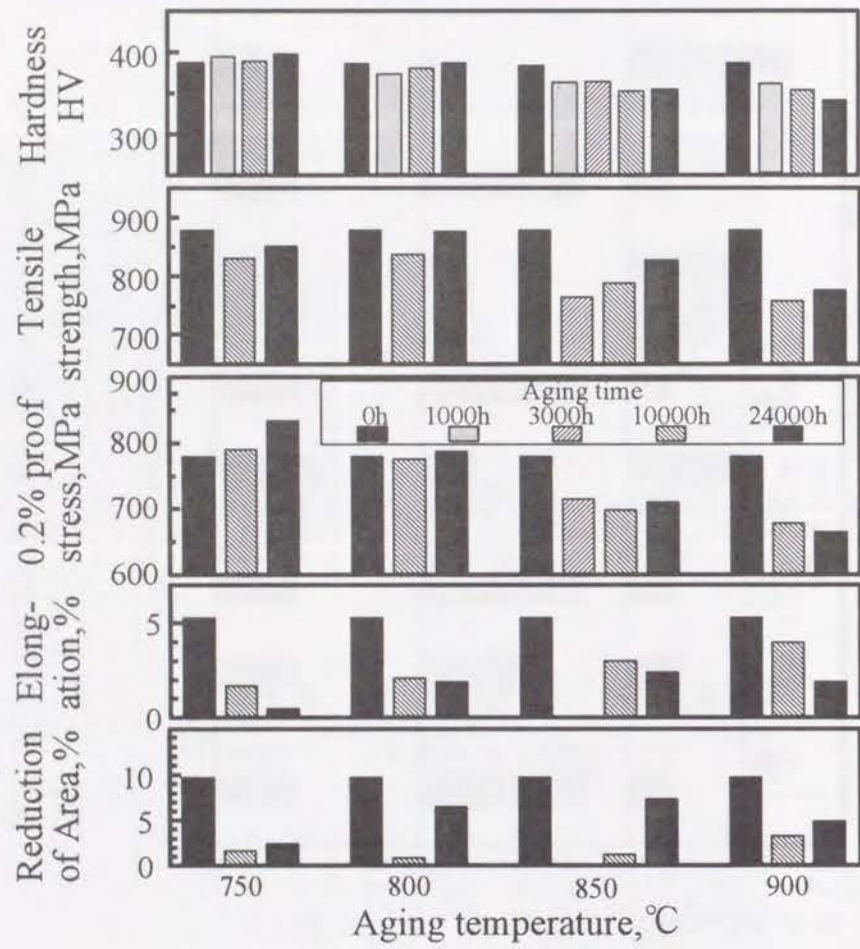


Fig.3.12 750-900°Cで1000-24000h 時効した IN738LC の硬さおよび常温引張試験結果

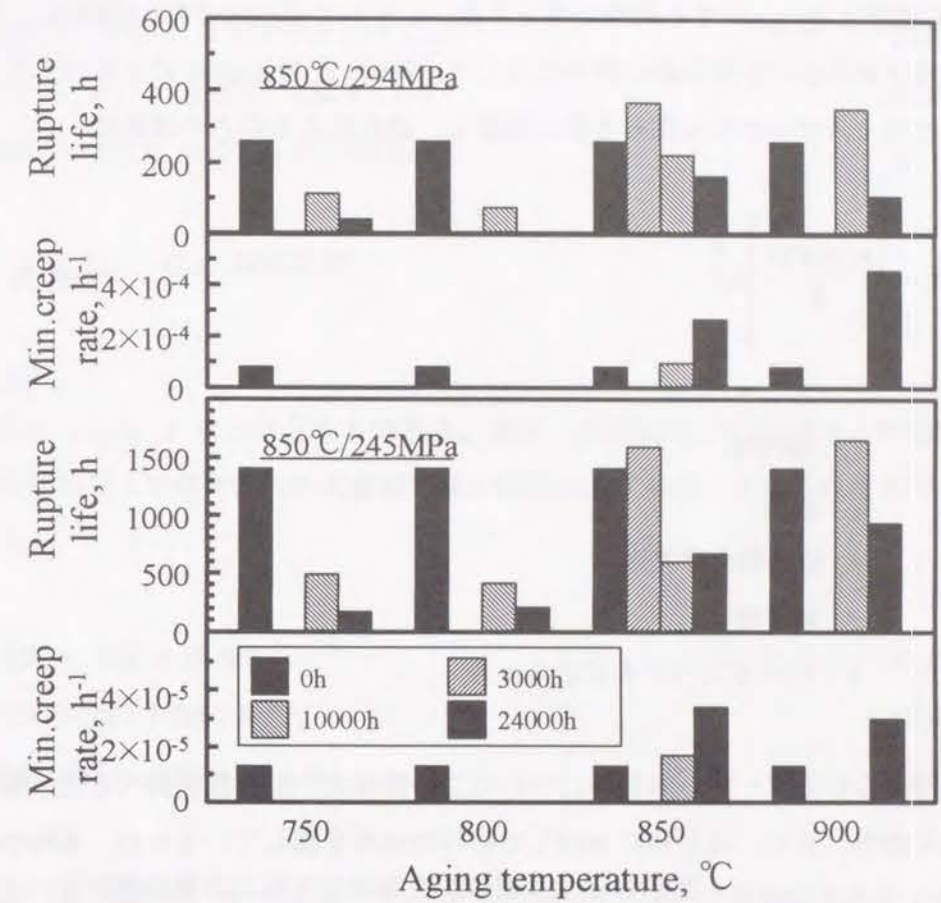


Fig.3.13 750-900°Cで1000-24000h 時効した IN738LC の 850°Cで 245MPa, 294MPa におけるクリープ試験結果



でないが、24000h では顕著なクリープ速度の上昇が認められる。

### 3. 3. 3 考察

#### (1) 常温強度の変化に関する組織劣化の観点からの考察

$\gamma'$ 相析出強化型合金である IN738LC の強化機構は、 $\gamma'$ 相の粒径あるいは析出密度と密接な関係がある。常温における機械的性質に対する析出強化機構としては、転位が $\gamma'$ 相を cut して進む機構と by-pass する機構が考えられ、いずれか抵抗の少ない機構をとる。

前者は、粒子が小さいか柔らかい場合に生じる。Mott と Nabarro によれば、析出物とマトリックスとのミスマッチから生じる歪に起因し、強化による応力の増加は

$$\Delta\sigma = \left[ \frac{6G(rf)^2}{b} \right] \varepsilon^{\frac{3}{2}} \quad (3.1)$$

ただし

$G$ : 剛性率

$\varepsilon$ : 歪量

$f$ : 析出物の体積率

$r$ : 粒子径

$b$ : バーガスベクトルの大きさ

の関係式で与えられる<sup>3), 4)</sup>。本材料についてこの関係式の妥当性を調べると、部分溶体化処理を施しており、また、はじめに 843°Cでの時効処理を施しているため、未時効状態でも $\gamma'$ 相は十分な大きさの粒径を有している。したがって、 $\Delta\sigma$ と $rf$ との間に良い相関が認められない。

次に Orowan の by-pass モデル<sup>3), 4)</sup>にもとづく検討を行う。このモデルによれば、粒子間距離 $\lambda$ と応力の増加量 $\Delta\sigma$ の相関は次式で与えられる。

$$\Delta\sigma = \frac{aGb}{\lambda} \quad (3.2)$$

ここで、 $a$  は材料定数である。一方、粒子間距離 $\lambda$ と析出密度 $N$ の間には

$$\lambda \propto N^{-\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

の関係があるので

$$\Delta\sigma = a'Gb \cdot N^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

と表すことができる。これより硬さ $HV$ 、引張強さ $TS$ 、0.2%耐力 $PS$ は、高温時効処理前の値をそれぞれ $HV_0$ 、 $TS_0$ 、 $PS_0$ とすると

$$HV = HV_0 + \Delta HV = HV_0 + C_{HV}N^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

$$TS = TS_0 + \Delta TS = TS_0 + C_{TS}N^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

$$PS = PS_0 + \Delta PS = PS_0 + C_{PS}N^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

ただし、

$C_{HV}$ 、 $C_{TS}$ 、 $C_{PS}$ : 材料定数

の形になる。

実験結果は Fig.3.14 に示すとおりである。硬さ、引張強さ、0.2%耐力と析出密度の間には両対数のグラフ上で傾き約 1/2 の直線関係が認められており、それぞれ次式で近似することができる。

$$HV = 326 + 26.0 N^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

$$TS = 727 + 59.7 N^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

$$0.2\%PS = 619 + 77.1 N^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

#### (2) クリープ強度の変化に関する組織劣化の観点からの考察

強化析出相である $\gamma'$ 相の変化とクリープ強度との相関についても検討を行った。一般に、 $\gamma'$ 相析出強化型 Ni 基超合金の高温長時間時効による材質劣化を考慮する場合、粒内 $\gamma'$ 相の凝集粗大化による析出分散強化量の低下だけでなく、 $\gamma'$ 相による粒界析出強化量の変化も考慮する必要がある<sup>5), 6)</sup>。本供試材 IN738LC においても、高温時効により粒内 $\gamma'$ 相の凝集粗大化だけでなく、粒界への析出も生じている。しかし、比較的初期の 1000h の時効においてほぼ 100%の粒界は $\gamma'$ 相で被覆されており、その後の 3000h、10000h、あるいは 24000h の時効によって粒界を被覆する割合はほとんど変化しない。また、クリープ試験後の組織観察でも粒界近傍の $\gamma'$ 相の析出状態に変化は認められず、また、粒界の変形も認められないことから、ここでは粒内 $\gamma'$ 相にのみ着目し検討を行う。



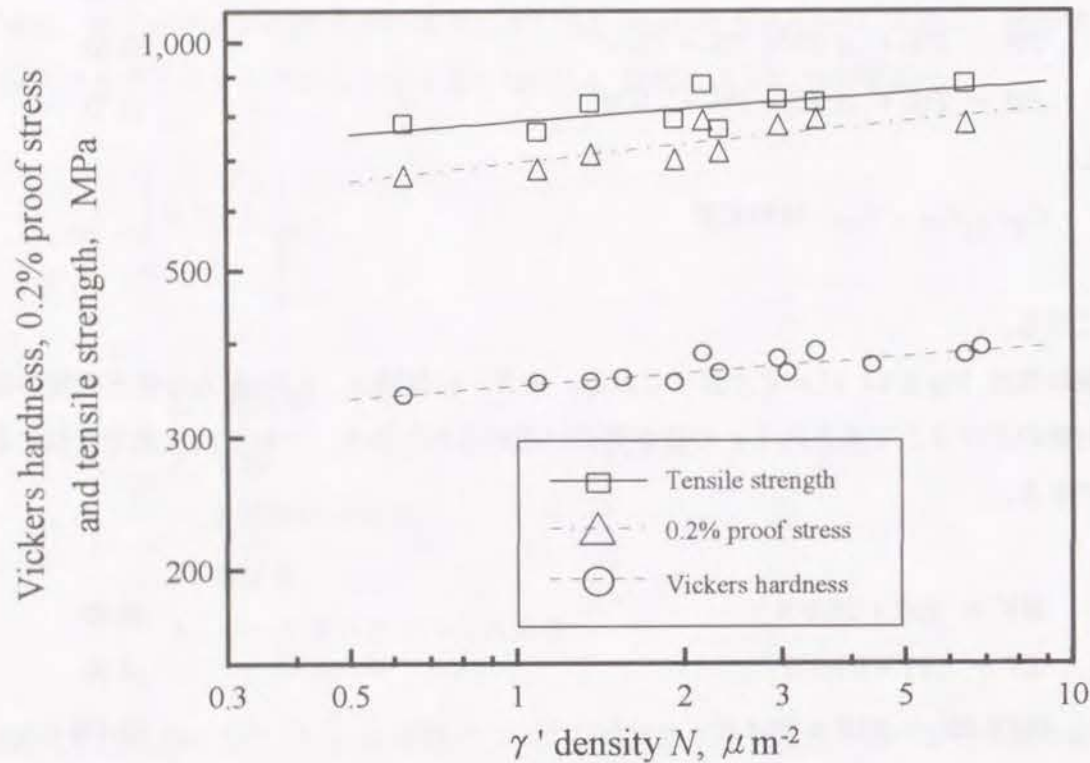


Fig.3.14 IN738LC 時効材の硬さ、引張強さ、0.2%耐力に及ぼす  $\gamma'$  相の析出密度の影響

Fig.3.15 に、800°C で 24000h 時効した後 850°C・294 MPa の試験条件でクリープ試験を行い、第 3 次クリープに入ったところで中断した材料の平行部（応力負荷部）およびつかみ部（無負荷部）の透過電子顕微鏡による薄膜観察結果を示す。つかみ部は  $\gamma'$  相周辺部を含めほとんど転位が認められないのに対し、平行部では  $\gamma'$  相周辺に多数の転位の集積が認められる。この結果から、850°C・294MPa におけるクリープモデルは、 $\gamma'$  相の周囲に集積した Fig.3.16 に示す転位ループの上昇運動が律速過程と考えられる。このモデルによるクリープ速度は次式で示される<sup>7)</sup>。

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_m &= \frac{2\pi\sigma^\alpha\lambda^2 D}{dG^3kT} \\ &= \left(\frac{2\pi}{G^3kT}\right) D_0 \left(\frac{\lambda^2}{d}\right) \exp\left(\frac{-(Q - \beta \ln \sigma)}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

ただし、

- |                |                                       |
|----------------|---------------------------------------|
| $\sigma$ : 応力, | $G$ : 剛性率,                            |
| $D$ : 自己拡散係数,  | $k$ : ボルツマン定数,                        |
| $d$ : 析出物粒径,   | $\lambda$ : 粒子間距離,                    |
| $T$ : 温度,      | $\alpha = \beta/kT,$ $\beta$ : 活性化体積。 |

本式に従い、最小クリープ速度  $\dot{\epsilon}_m$  を組織パラメータ  $\lambda^2/d$  で整理した結果を Fig.3.17 に示す。ここでは 850°C・245MPa の場合も同様に整理している。データ数は少ないが、両対数のグラフ上で傾き 1 の直線関係がいずれの試験条件下においてもあるとみなすことができ、このモデルが妥当なものであると考えられる。

### (3) クリープ破断寿命に関する考察

最小クリープ速度  $\dot{\epsilon}_m$  とクリープ破断寿命  $t_r$  との関係は、Monkman-Grant の式<sup>8)</sup>

$$\dot{\epsilon}_m \cdot t_r^p = C \quad (3.12)$$

ただし、

$p, C$  : 材料定数

によって表すことができるものとする。この関係式に(3.11)式を用いると、破断寿命は  $d/\lambda^2$  のべき乗に比例する。Fig.3.18 に、破断寿命と  $d/\lambda^2$  の関係を示す。Fig.3.17 に示した最小クリープ速度に関する同様な関係と類似の結果が得られている。しかし、本結果は最



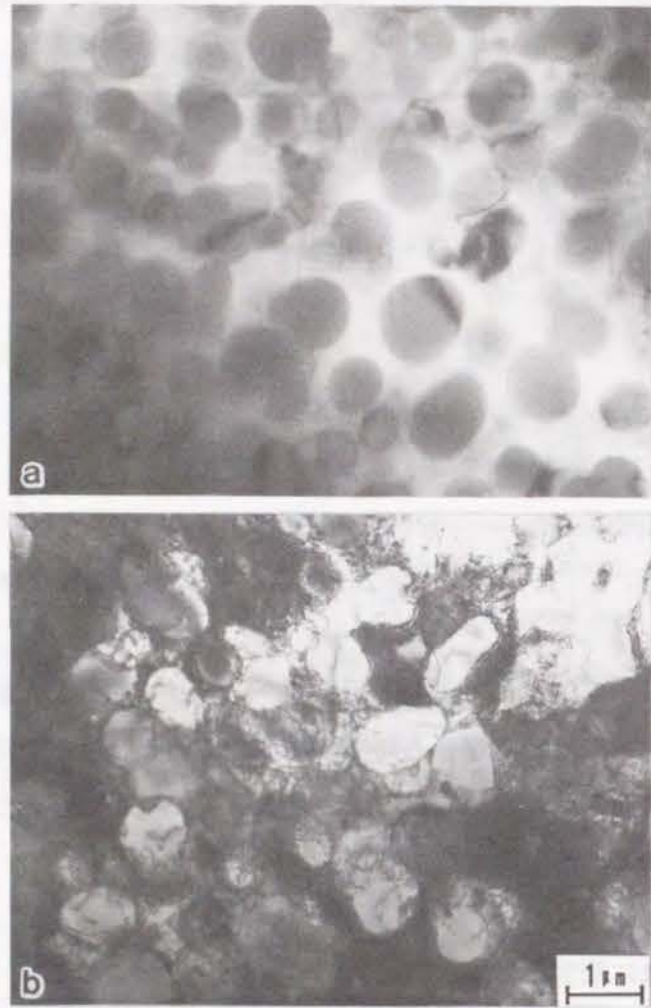


Fig.3.15 800°C・24000h 時効材の 850°C・294MPa でのクリープ中断材の薄膜観察結果  
 (a)クリープ試験片チャック部、(b)クリープ試験片平行部

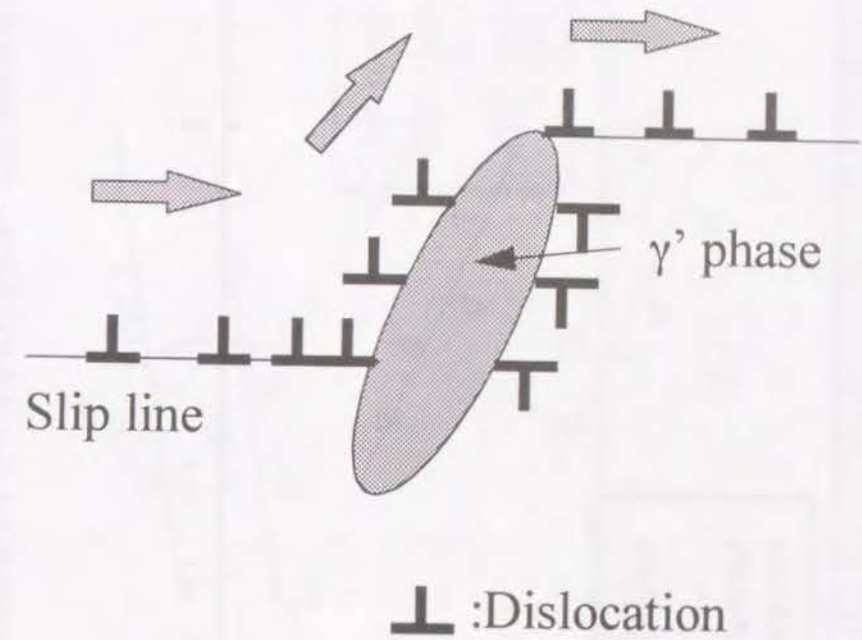


Fig.3.16 IN738LC の 850°Cにおけるクリープモデル



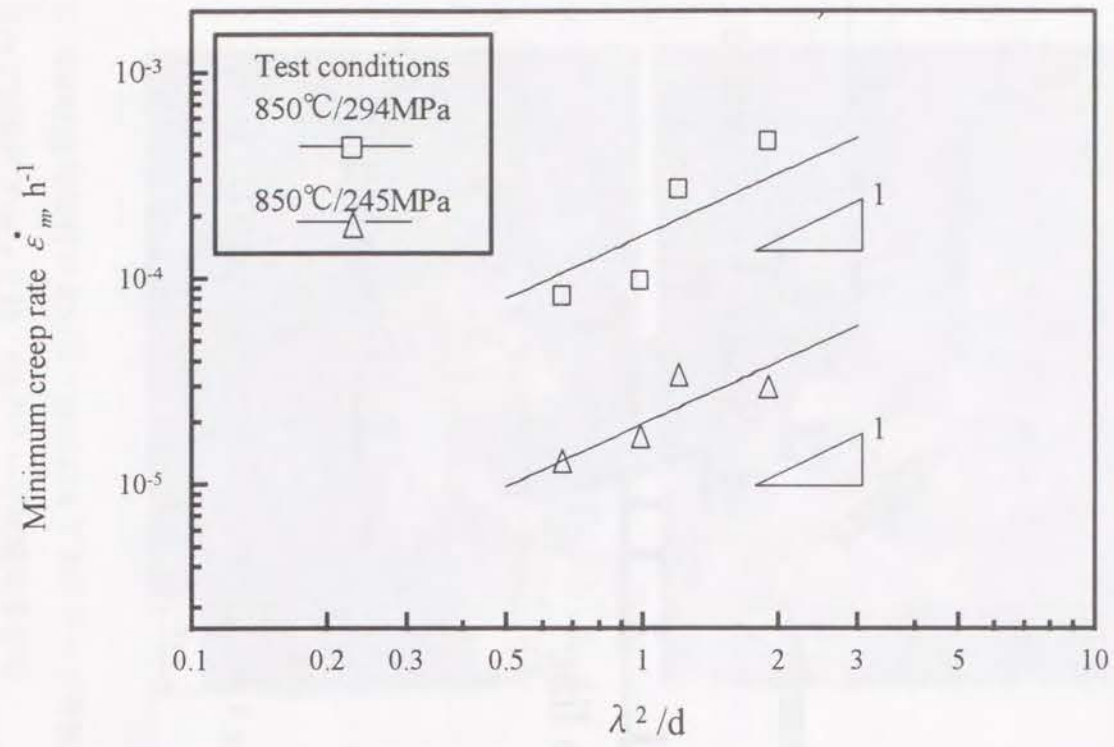


Fig.3.17 IN738LC の未時効および時効材の最小クリープ速度に及ぼす $\gamma'$ 相の平均粒径および粒子間距離の影響

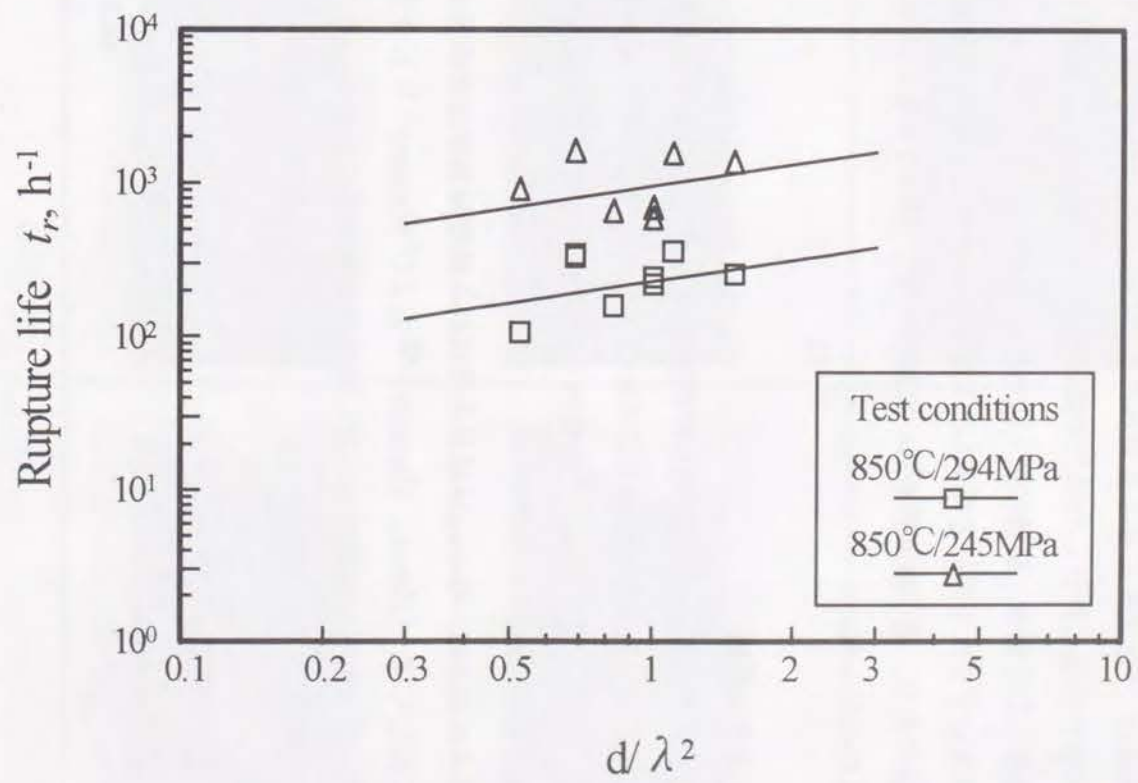


Fig.3.18 IN738LC の未時効および時効材のクリープ破断寿命に及ぼす $\gamma'$ 相の平均粒径および粒子間距離の影響



小クリープ速度の結果に比較し、そのばらつき幅が大きい。この点について、破断試験片の破面観察から以下の考察を行う。

Fig.3.19 に 850°C・245MPa の条件下で試験を行った未時効材および 10<sup>4</sup>h 時効材の破断試験片の写真を示す。未時効材および 900°Cでの時効材の破断試験片は結晶粒界上に沿った多数の表面き裂が生じており、破面も粒界破壊を呈したのに対し、750~850°Cで時効した試験材には、表面き裂はほとんど認められておらず、かつ、一部粒内破壊の混在した破面を呈した。この粒内破壊は、Fig.3.8 に示した針状の析出物の観察される時効温度域と良い対応を示しており、 $\sigma$ 相が多量に析出した場合の破面形態<sup>9)</sup>に類似していることから、この針状析出物が破壊経路として働き、破壊に至ったものと思われる。

この針状析出物を抽出レプリカを用いて採取し、EDX にて分析した結果を Fig.3.20 に示す。Cr リッチな析出物であり、電子線回折を用いた解析により M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>あるいは M<sub>6</sub>C 型の炭化物であることが明らかとなった。

#### (4) 組織劣化挙動に関する考察

$\gamma'$ 相は、時効とともに、その粒径  $d$  の増加と析出密度  $N$  の低下および粒子間距離  $\lambda$  の増加が生じており、これが常温における静的強度あるいは高温におけるクリープ強度に影響を及ぼすことが明らかとなった。ここでは、この粒内  $\gamma'$ 相の粒径および析出密度の時効中に生じる挙動について検討を行った。

一般に、微細分散粒子の成長は、Ostwald 成長と呼ばれる体積拡散律速型成長で説明されることが多く、これに関しては、Lifshitz, Slyozov<sup>10)</sup> および Wagner<sup>11)</sup> による理論解析がある。それによれば、平均粒径は時間の 1/3 乗に線形に増加することから、その速度式は以下の式で表すことができる。

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = K \cdot t \quad (3.13)$$

$$K = \frac{64\gamma_e DC_e V_m^2}{9kT} \quad (3.14)$$

ただし

$\bar{d}$  :  $\gamma'$ 相の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ),  $\bar{d}_0$  : 未時効材の  $\gamma'$ 相平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )

$\gamma_e$  : マトリックスと  $\gamma'$ 相の界面エネルギー

$D$  :  $\gamma$ 中の  $\gamma'$ 相溶質元素の拡散係数

$C_e$  : マトリックスと  $\gamma'$ 相溶質元素との平衡濃度

$t$  : 時効時間 (h),  $T$  : 時効温度(K)  $V_m$  :  $\gamma'$ 相の容積

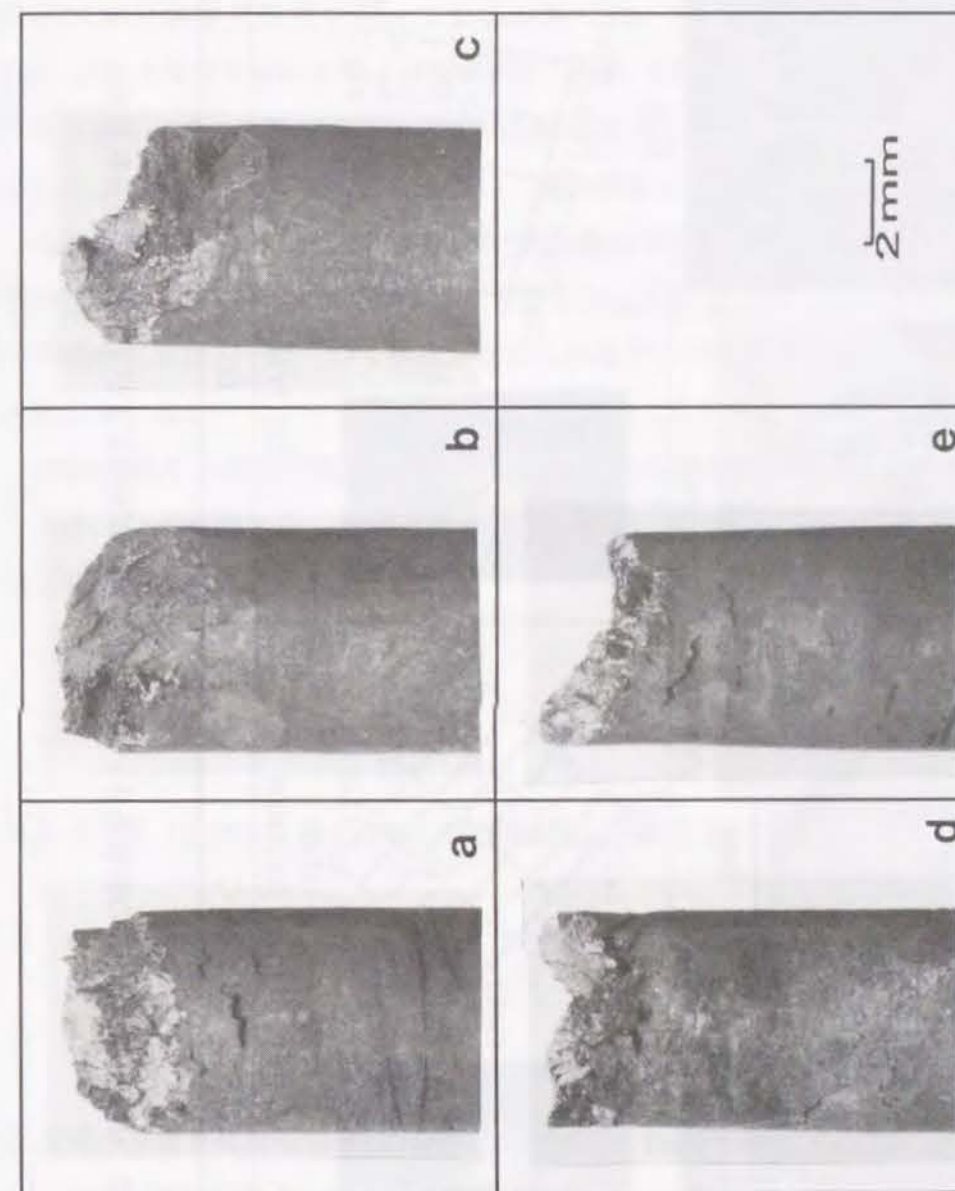


Fig.3.19 IN738LCの未時効材および 10<sup>4</sup>h 時効材の 850°C・245 MPa におけるクリープ破断試験の破断試験片写真  
(a)未時効材, (b)750°C時効材, (c)800°C時効材, (d)850°C時効材, (e)900°C時効材



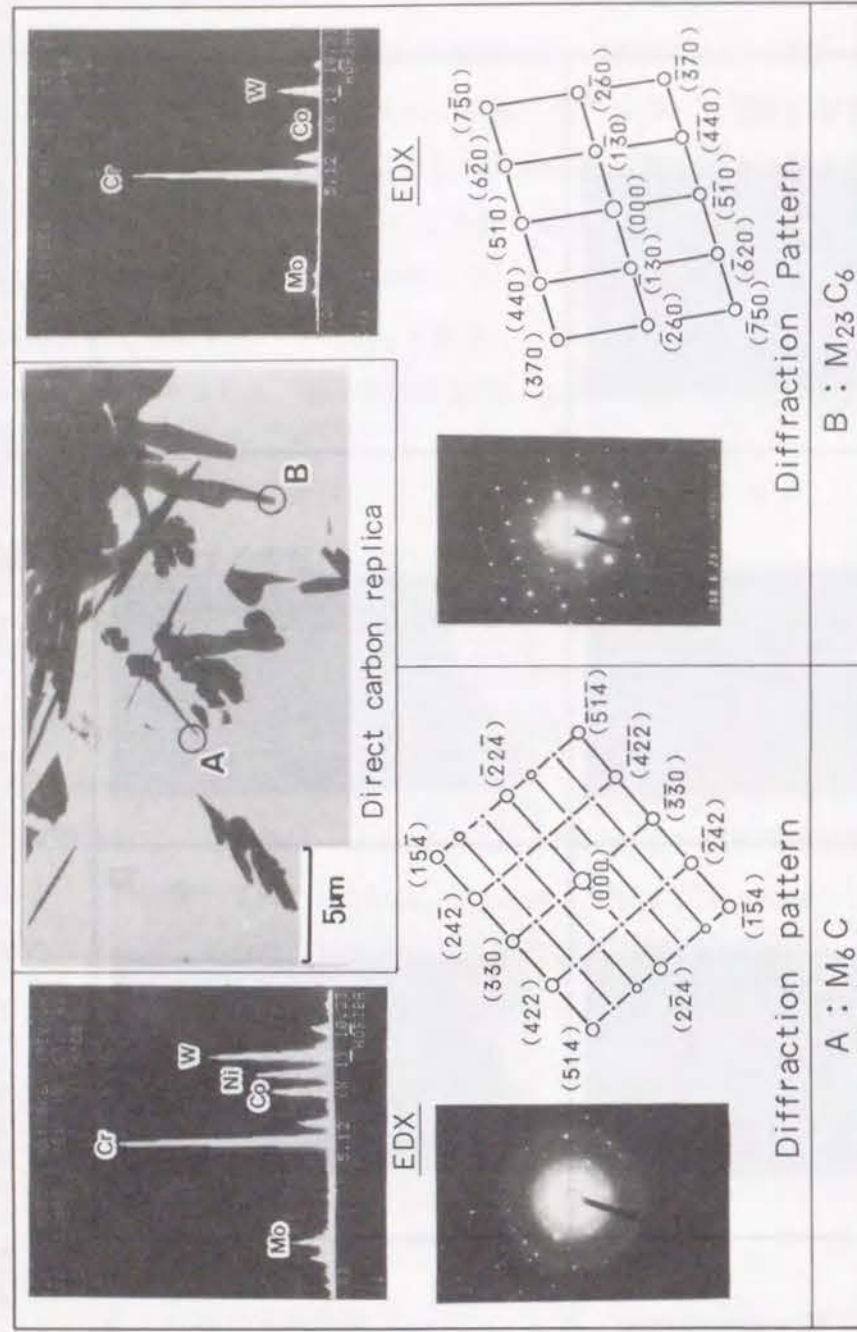


Fig.3.20 IN738LC 時効材の針状あるいは板状相の電子線回折およびEDXによる分析結果

これまで、Ni 基合金中の  $\gamma'$  相あるいはこれと類似の析出相において速度論的に解析した例はあるが、そのほとんどが溶体化後の時効過程における挙動を調べたものであり、本供試材のように、溶体化処理後長時間の加熱時効を施した材料に対してその  $\gamma'$  相の挙動を調べた例はない。また、本合金のように、溶体化熱処理として  $\gamma'$  相の完全固溶温度より低い温度で行う部分溶体化処理を行っている材料では、 $\gamma'$  相は均一な粒径分布を示さず、約  $0.4\mu\text{m}$  の粗大な立方状のものと固溶再析出した約  $0.02\mu\text{m}$  の微細な球状の  $\gamma'$  相の 2 つの粒径分布を示す。このような分布を示す析出物の場合、成長速度は理論からはずれることが予想される。このため IN738LC 材を用い、翼の運転上問題となる  $750\sim 900^\circ\text{C}$  で 24000h までの高温時効を行い、この粒内  $\gamma'$  相の成長挙動について速度論的な解析を試みた。 $\gamma'$  相の平均粒径の 3 乗を時効時間で整理したものを Fig.3.21 に示す。いずれの時効温度においても、時効の初期は若干ばらつく傾向が認められるが、時効時間が長くなるに従い、良い直線性を示している。

$\gamma'$  相は成長する過程で微細なものは固溶し、ある臨界サイズ以上の  $\gamma'$  相に併合される。このため、時効時間が長くなるに従い、析出密度は減少する。ここで析出密度  $N$  と粒径  $d$  の間には下式の関係がある。

$$N^{-1} = \frac{d^3}{V_m C_e} \quad (3.15)$$

これより、式 (3.13)、(3.14) は、以下のように示すことができる。

$$N^{-1} - N_0^{-1} = K' t \quad (3.16)$$

$$K' = \frac{64\gamma_e D V_m}{9kT} \quad (3.17)$$

析出密度の逆数を時効時間でプロットしたものを Fig.3.22 に示す。粒径と同様、長時間側において良い直線性を有している。

ここで、比例定数  $K$  および  $K'$  の中の拡散係数  $D$  は、以下のように与えられる。

$$D = D_0 \exp(-Q_d / kT) \quad (3.18)$$

ただし、

$D_0$  : 頻度因子

$Q_d$  : 拡散の活性化エネルギー



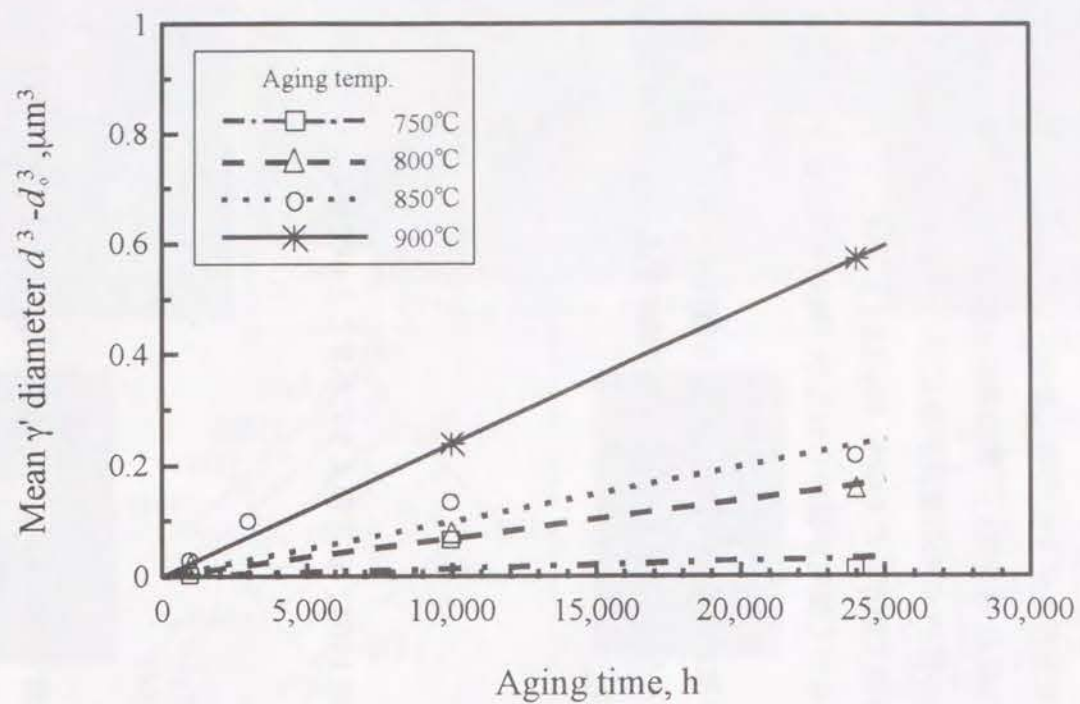


Fig.3.21 IN738LC の  $\gamma'$  相粒径の 750-900°C での時効による経時変化

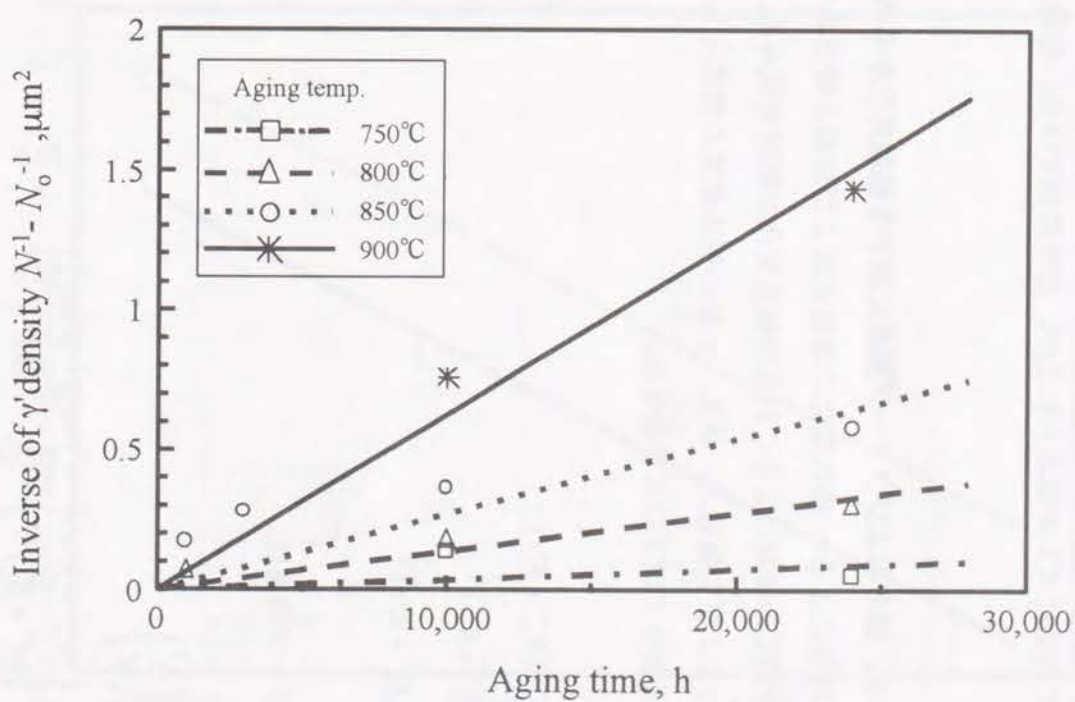


Fig.3.22 IN738LC の  $\gamma'$  相の析出密度の時効による経時変化



縦軸を  $\ln(KT)$  あるいは  $\ln(K'T)$ , 横軸を  $-1/T$  で整理したものを Fig.3.23 に示す。良い直線性を示しており, この傾きから得られた本合金の  $\gamma'$  相の成長の活性化エネルギー  $Q_d$  の値は  $192\text{kJ/mol}$  である。一方, Ni あるいは Ni-Al 中の Al あるいは Ti の拡散の活性化エネルギーは  $257\sim 270\text{kJ/mol}^{12)}$  であり, 本合金の活性化エネルギーはそれよりやや低い値を示している。Fig.3.24 に  $Q_d=192\text{kJ/mol}$  を用いて式(3.13), (3.16)によって求めた  $\gamma'$  相粒径および析出密度の計算結果と実測値の相関を示す。短時間側の粒径の小さな領域あるいは析出密度の大きな領域において両値にズレが認められるが, 長時間側では良い相関が得られている。

#### (5) 0.2%耐力, 引張強さ, 硬さおよびクリープ強度に関する組織劣化からの考察

これまでに求めた加熱時効による  $\gamma'$  相の変化の速度式および組織と硬さあるいはクリープ強度との相関式から,  $850^\circ\text{C}$  の時効によるこれらの強度変化の検討を試みる。

常温における 0.2%耐力および引張強さ, 硬さ,  $\gamma'$  相の析出密度の関数として表せたことから, 析出密度の速度式と併せて以下の式で表せる。

$$0.2\%PS = 619 + 77.1(N_0^{-1} + K't)^{-1/2} \quad (3.19)$$

$$TS = 727 + 59.7(N_0^{-1} + K't)^{-1/2} \quad (3.20)$$

$$HV = 32.6 + 26.0(N_0^{-1} + K't)^{-1/2} \quad (3.21)$$

また,  $850^\circ\text{C}$  におけるクリープ強度は

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_m &= \left\{ \frac{2\pi\sigma^\alpha D}{G^3 kT} \right\} \left( \frac{\lambda^2}{d} \right) \\ &= \left( \frac{2\pi}{G^3 kT} \right) D_0 \left\{ \frac{N_0^{-1} + K't}{(d^3 + Kt)^{1/3}} \right\} \exp\left( \frac{-(Q - \beta \ln \sigma)}{kT} \right) \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$t_R = \left( \frac{C}{\dot{\epsilon}_m} \right)^{1/p} \quad (3.23)$$

となる。これらの式にもとづき, その挙動を予測した結果を Fig.3.25 に示す。硬さは時効時間とともに次第に減少する。クリープ破断寿命は時効初期ではいったん寿命の増加が認められ,  $1000\sim 2000\text{h}$  で飽和し, その後減少する傾向がある。また, 最小クリープ速度は逆にいったん減少し, その後増加する傾向を示している。実験値も併せてプロットしたが,

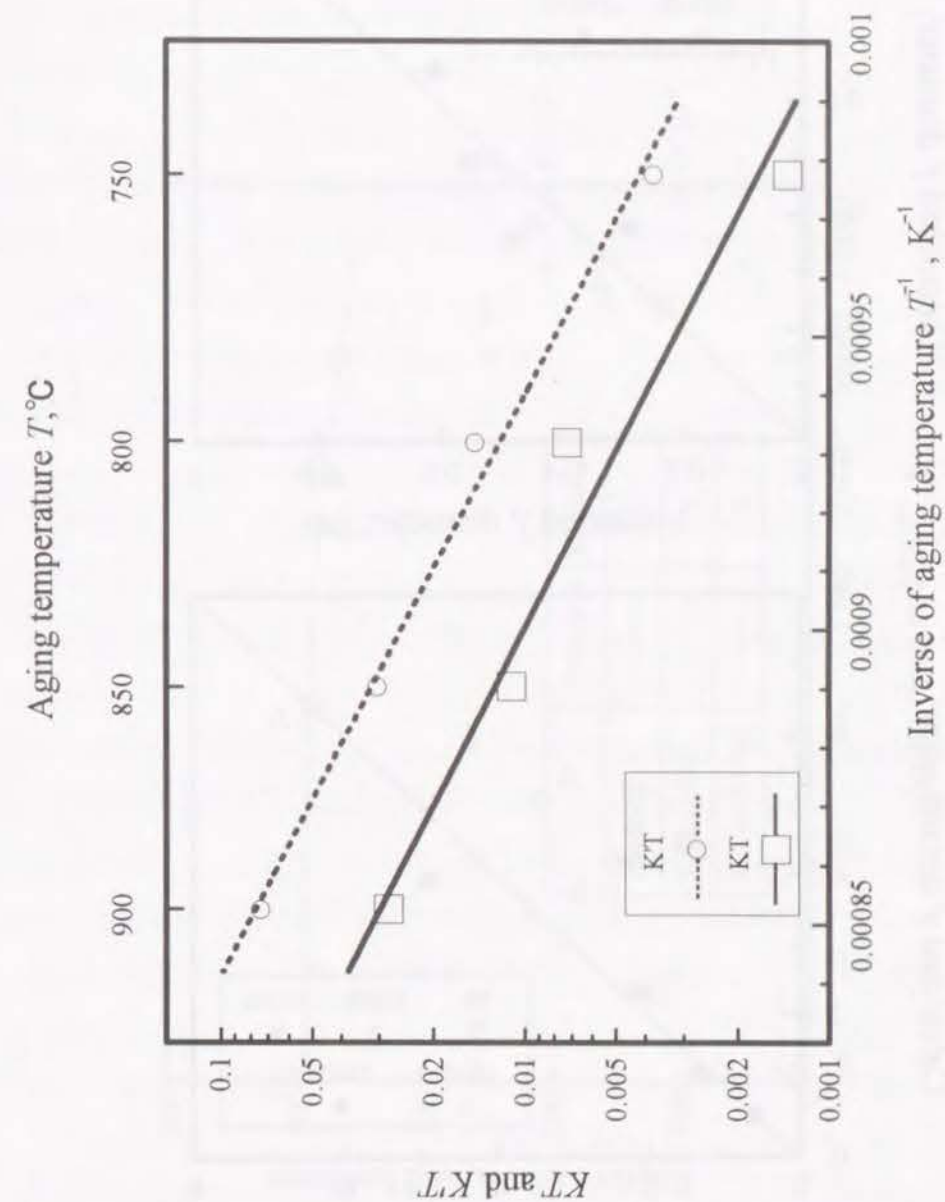


Fig.3.23 IN738LC の  $\gamma'$  相の成長速度の活性化エネルギーを求めるための成長速度係数のアレニウスプロット



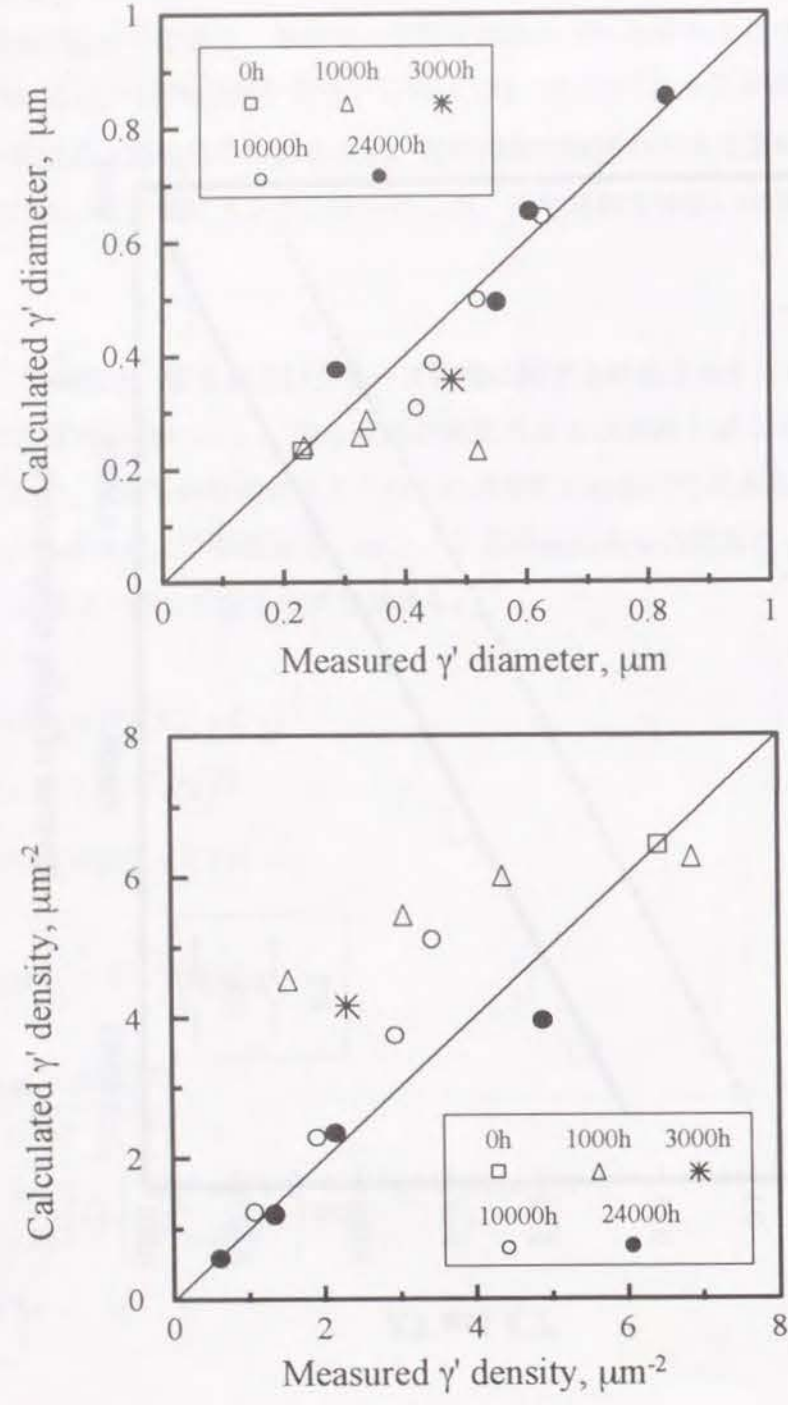


Fig.3.24 IN738LC 材の $\gamma'$ 相の平均粒径および析出密度の実測値と計算値の相関

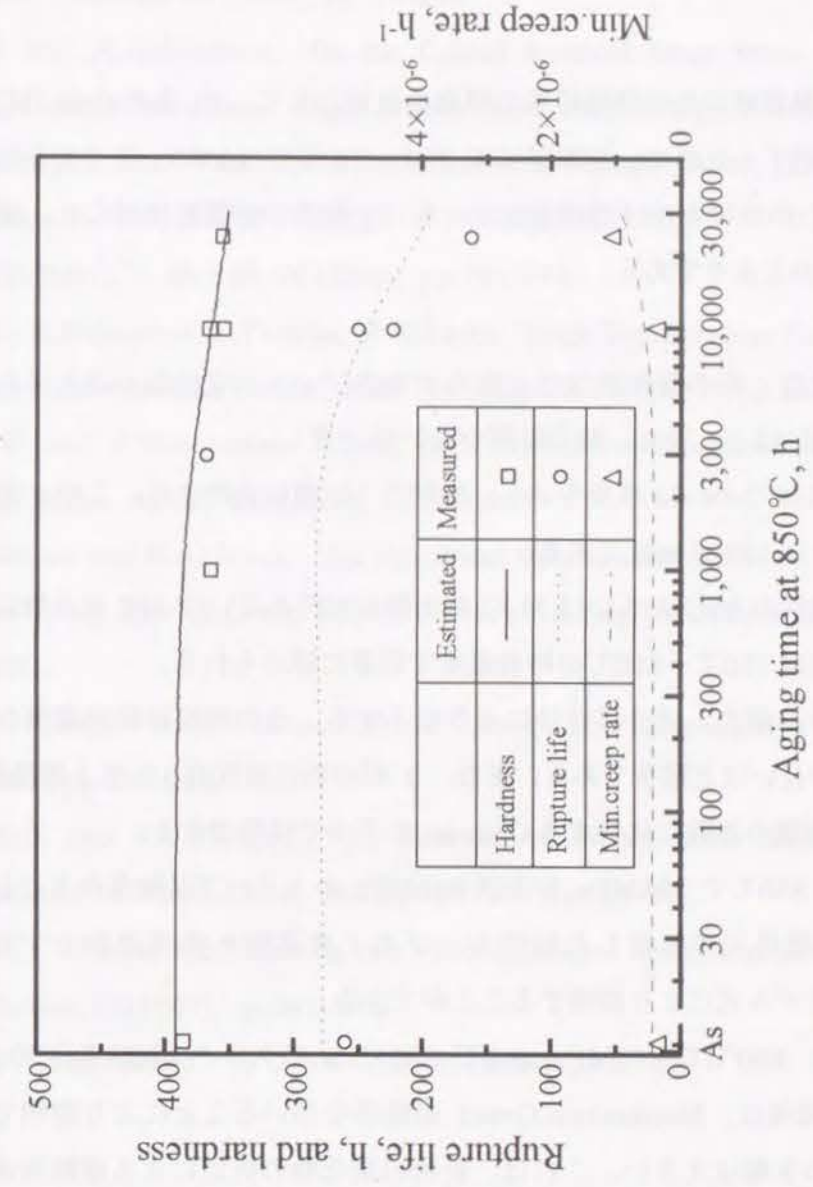


Fig.3.25 IN738LC の 850°C 時効による組織変化から求めた硬さ、最小クリープ速度、クリープ破断寿命の経時変化



3000h における破断寿命を除きこれらの予測線と良い一致をみている。ここでは、破断寿命の予測に対し、粒内析出の効果のみを用いている。しかし、時効の初期は粒界上の $\gamma'$ 相の析出量の変化が認められており、この粒界析出強化作用の影響が未時効材では推定値が高めに、3000h では低めにズレを生じさせているものと考えられる。

### 3. 4 小括

ガスタービンの動翼材の寿命評価技術の開発を目的として、Ni 基超合金 IN738LC 材の経年劣化挙動を解明するために、実験室にて 750~900°C で 24000h までの長時間時効材を作成し、IN738LC の組織および機械的性質に及ぼす時効の影響を検討した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 時効とともに粒内 $\gamma'$ 相の凝集粗大化と粒界 $\gamma'$ 相のフィルム状析出が認められ、その程度は時効温度が高いほど、また、時効時間が長いほど著しい。
- 2) 粒内 $\gamma'$ 相の成長は Ostwald 成長を示し、時間の 1/3 乗に比例する。この $\gamma'$ 相の成長の活性化エネルギーは 192kJ/mol である。
- 3) 時効とともに針状の  $M_6C$  あるいは  $M_{23}C_6$  析出物が粒界あるいは MC 炭化物に隣接し析出する。その析出は 750°C~850°C の時効温度で顕著に認められる。
- 4) 常温の引張強さ、耐力、硬さは時効により低下する。その程度は時効温度が高いほど、また時効時間が長いほど顕著である。また、 $\gamma'$ 相の析出密度の 1/2 乗と線形関係があり、 $\gamma'$ 相析出物間距離の逆数に比例する Orowan モデルで説明できる。
- 5) IN738LC 材の 850°C で 294MPa および 245MPa のクリープ試験条件下におけるクリープ速度は、 $\gamma'$ 相周辺に集積した転位ループの上昇運動を律速過程とする Ansell と Weertman のモデル式により説明することができる。
- 6) IN738LC 材は、850°C で 294MPa および 245MPa のクリープ試験条件下における破断寿命と $\gamma'$ 相の関係は、Monkman-Grant の関係を用いることにより説明できる。しかし、そのばらつき幅は大きい。これは、針状の炭化物の析出による破断寿命の低下に起因するものと考えられる。
- 7)  $\gamma'$ 相の速度式および $\gamma'$ 相と硬さ、引張強さ、耐力、クリープ強度との相関式から時効による強度変化を予測することができる。

### 参考文献

- 1) P.W.Schilke, A.M.Beltran, A.D.Foster and J.J.Pepe, "Advanced Gas turbine Materials and Coatings", GE Reference Library GER-3569C(1992), pp.1-19.
- 2) R.Viswanathan, "Life Assessment & Repair Technology for Combustion Turbine Hot Section Components", EPRI GS-7031(1990), pp.155-164.
- 3) V.Gerold and H.Haberkorn, "On the Critical Resolved Shear Stress of Solid Solutions Containing Coherent Precipitates", Phys. Status.Solidi, 16(1966), pp.675-684.
- 4) R.W.K.Honeycombe, "The Plastic Deformation of Metals", ASM, (1984).
- 5) 77 デル・モネム・エルバ・タキ, 松尾孝, 菊池実, "Ni 基超合金の高温クリープにおける $\gamma'$ 相における粒界析出強化", 鉄と鋼, 76 (1990), pp.767-774.
- 6) T.Matsuo, K.Nakajima, Y.Terada, M.Kikuchi, "High Temperature Creep Resistance of Austenitic Heat-resisting Steels", Mat. Sci. Engr., A146(1991), pp.261-272.
- 7) G.S.Ansell and J.Weertman, "Creep of a Dispersion-Hardened Aluminum Alloy", Trans.Metall.Soc. AIME, 215(1959), pp.838-843.
- 8) F.C.Monkman and N.J.Grant, "An Empirical Relationship between Rupture Life and Minimum Creep Rate in Creep Rupture Test", Am.Soc.Test.Mater. Proc., 56(1956), pp.593-620.
- 9) C.T.Sims, "Chapter 8: Prediction of Phase Composition", Superalloys II, John Wiley & Sons, (1987), pp.217-240.
- 10) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov, "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated solid Solutions", J. Phys. Chem. Solids, 19 (1961), pp.35-50.
- 11) Wagner, C., "Theorie der Alterung von Niederschlagen durch Umlosen", Zeitschrift fur Elektrochemie, 65(1961), pp.581-591.
- 12) 日本金属学会編, "金属データブック", 丸善, (1984), pp.27-28.



## 4. ガスタービン動翼コーティング層の劣化

### 4.1 緒言

動翼のコーティングは、1960年代にジェットエンジンでアルミニウムの拡散処理が適用されて以来、発電用ガスタービンでも検討が行われ、耐高温腐食性と耐高温酸化性に優れたコーティングの開発が行われている<sup>1)</sup>。この中でも白金-アルミニウム (Pt-Al) の拡散コーティングは耐酸化性に加え、優れた耐高温腐食性を有することから、発電用ガスタービンに広く用いられてきた。しかし、近年の燃焼ガス温度の高温化に伴い、コーティング層の劣化は、運転中に顕著に生じるようになってきており、このためリコーティングによるコーティング層の再生処理も検討されるに至っている<sup>2)</sup>。

このコーティング層の劣化は、ガスタービンの動翼の寿命を考える場合、基材の劣化と同様に重要である<sup>3)</sup>。ここでは、このコーティング層の劣化現象の解析を、約25000h運転した実機ガスタービンの初段動翼の観察結果をもとに行い、コーティング層の寿命を支配する要因を明らかにする。次に、この解析結果にもとづきコーティング層の劣化はAlの基材への拡散に起因する濃度低下によるものと考え、Alクラスタの拡散モデルを用いてモンテカルロシミュレーションを行い、実機で生じている現象を解析によって検討することを試みる。

### 4.2 コーティングを施した実機動翼の劣化調査

#### 4.2.1 供試翼

約25000h実機で運転を行った1100°C級ガスタービンにおけるPt-Alコーティングを施した初段動翼を本破壊調査に供した。

#### 4.2.2 調査方法

供試翼のガス通路部から先端部、中央部および付け根部の3部位を、翼の遠心応力方向に垂直な面で切断し、その断面のコーティング層の調査を行った。

まず、切断位置の概略図と調査翼翼面の外観観察結果をFig.4.1に示す。翼表面の色模様から、翼面の温度が最も高いのが翼中央部の断面2であり、次いで先端部の断面1、最も低いのが付け根部の断面3である。

組織観察は切断面の表面を研磨後、エッチングを施さずに走査型電子顕微鏡 (SEM) にて、



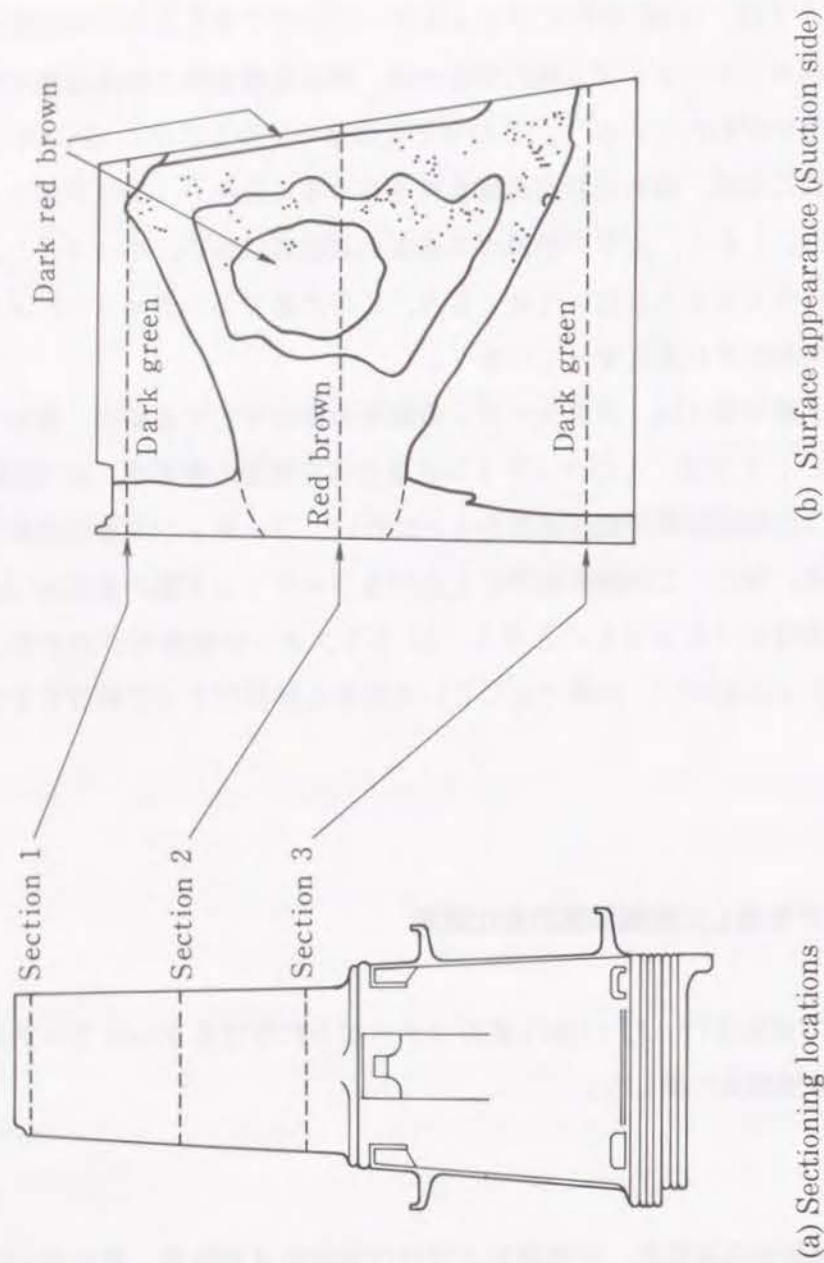


Fig.4.1 実機動翼の翼表面の色模様観察結果および切断位置

その反射電子像を用いて観察すると共に、各元素の分布の調査を X 線マイクロアナライザ (EPMA) を用いた面分析により行った。

#### 4. 2. 3 調査結果および検討

ガスタービンの動翼では、酸化と硫化が相乗した、いわゆる高温腐食が生じている。しかし、本調査対象の供試動翼は、硫黄等の腐食生成物の含有量が少ない天然ガスを燃料として用いていることから高温腐食は認められず、高温酸化のみが認められている。

Fig.4.2 に各断面の代表的なコーティング層の組織観察結果を示す。本調査に供した Pt-Al コーティングは未使用状態では外表面から PtAl<sub>2</sub> 相と NiAl 相の混合層、NiAl 相、拡散層の 3 層構造を呈している。また、最外表層部には識別は困難であるが緻密な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の薄い酸化被膜が形成されており、内部酸化あるいは硫化を防いでいる。ここでは、表面温度が最も低い断面 3 が、未使用状態に近い組織を示している。

断面 2 は、表面温度が最も高いことからコーティング層の劣化は最も著しく、拡散層の形状の崩れ、すなわち、組織境界の不明瞭化とコーティング層内の Al 濃度の低下に起因する塊状の Ni<sub>3</sub>Al 相の析出が生じている。

これに対し、断面 1 の温度は、断面 2 と断面 3 の中間である。ここでは、板状の劣化相が基材部に生じており、その周辺では析出強化相である  $\gamma'$  相 (Ni<sub>3</sub>Al) の消失も認められている。この板状の劣化相を以下ブリーチングと呼び、コーティング層が劣化しその影響が基材にまで及んだことを示す一つの指標とする。

Fig.4.3 に EPMA による上記断面 1 と断面 3 の Al と Ni の面分析結果を示す。ほぼ未使用組織に近い断面 3 においては、Al がコーティング層と一部拡散層に濃く認められるのに対し、断面 1 では基材側への拡散による濃度低下が認められ、加えて、ブリーチング部に Al の富化と、それにとまなう Ni 濃度の低下が認められる。ここでは、Cr、Ti あるいはその他の元素濃度の富化は検出できていない。また、酸素も検出されていないことから酸化物とも同定できないことから、Ni-Al 系の状態図<sup>4)</sup> にもとづきこのブリーチングは Al<sub>3</sub>Ni とする。

#### 4. 3 コーティング層の劣化現象のシミュレーション解析

本調査結果から 25000h までの運転ではコーティング層は良好な耐酸化性を示しており、顕著な酸化は認められていない。しかし、コーティング層中の Al 濃度は低下し、かつ基材の一部に劣化相であるブリーチングの形成と、その周辺で強化相である  $\gamma'$  相の消失が認められる。いずれの現象も Al の基材への拡散に起因している。ここではコーティング層の劣



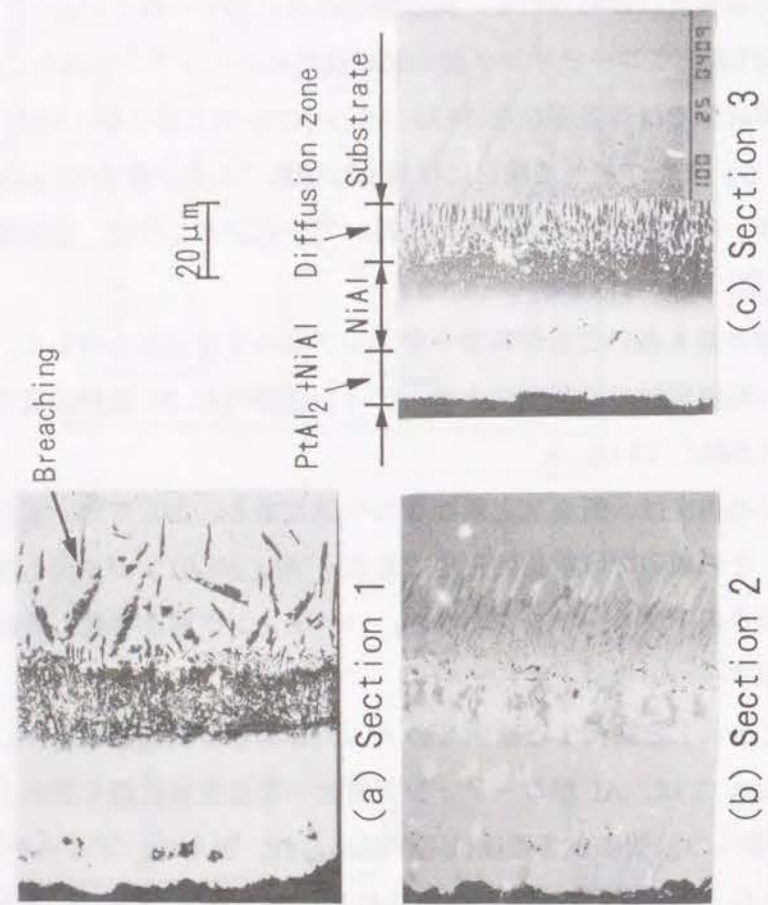


Fig.4.2 25000 h 実機運転に供した動翼の3断面のPt-AlコーティングのSEM観察結果

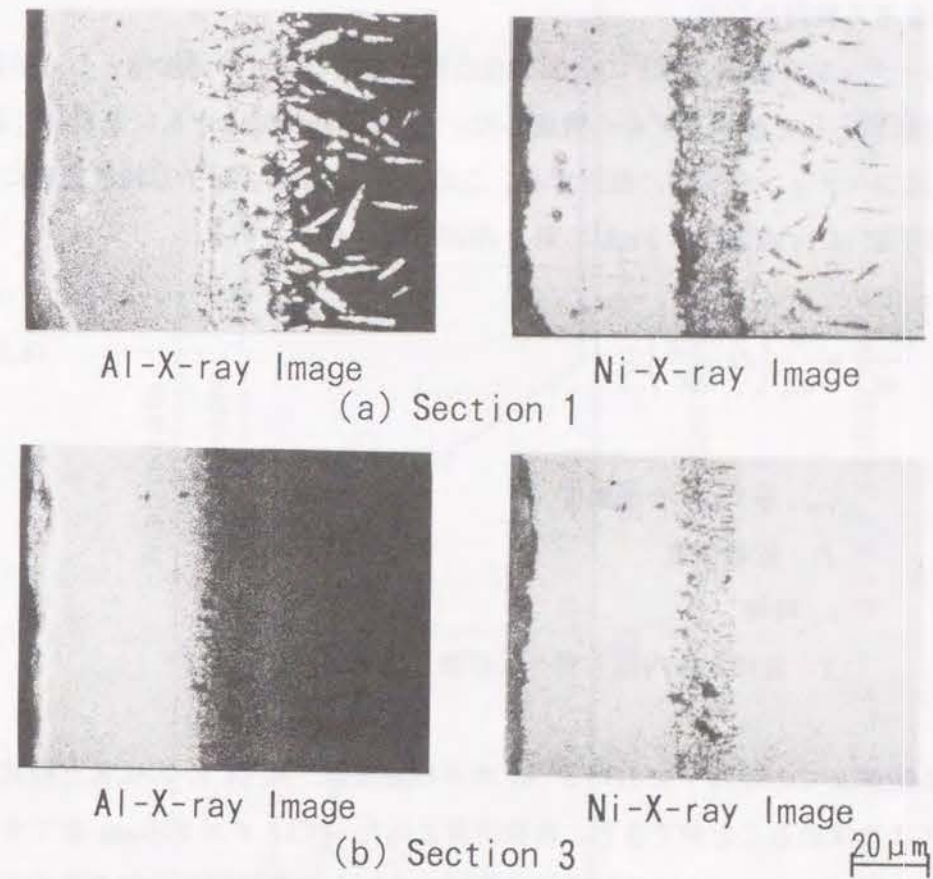


Fig.4.3 25000 h 実機運転に供した動翼の断面1と断面3のPt-AlコーティングのEPMA分析結果



化評価のパラメータとして、基材に形成されたブリーチングに着目し、このブリーチングの形成をシミュレーションする手法についての検討を行う。

#### 4.3.1 シミュレーション方法

ブリーチングの形成は、コーティング層と基材の間の Ni と Al の相互拡散と金属間化合物の形成・分解に支配されている。基材合金は Ni 基の合金であり、Al の他にも Cr, Co, Ti, W, Mo, Ta, Nb, B, Zr, C を含有する高合金であるが、ここでは Ni-Al の単純な 2 元系合金を考え検討を行う。

まず、コーティング層は NiAl の金属間化合物、基材は Ni の固溶体とし、拡散層はこの 2 相の混合組織として層状モデルを構成した。Al は運転時間とともに基材側に拡散し、基材中の Ni はコーティング層側に拡散する。この拡散過程は Al 原子の拡散過程に律速され、拡散速度は下記 (4.1) 式で示す Fick の第 2 法則に従うものとする。

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left( \bar{D} \frac{\partial C_{Al}}{\partial X} \right) \quad (4.1)$$

ただし、

$C_{Al}$ : 平均 Al モル濃度

$\bar{D}$ : 拡散係数

$t$ : 時間

$X$ : 表面から内部方向への距離

表面からの距離  $X$  での時刻  $t$  における Al の平均濃度は、式 (4.1) の拡散方程式を数値解析することにより求めることができる。数値計算に当たっては  $X = 210\mu\text{m}$  までをモデル化する。ここでは NiAl 中の Al 濃度は平衡状態図で NiAl の金属間化合物を形成する濃度範囲 (40~60 mol%) で線形な勾配を有していると仮定する。Fig.4.4 に初期 Al 濃度分布を示す。外表面 ( $X = 0\mu\text{m}$ ) を 60 mol%, 拡散層との界面 ( $X = 100\mu\text{m}$ ) を 40 mol% とし、その間を線形補間した。コーティング層および拡散層の厚さは、実機翼のコーティング層を観察した結果から、それぞれ  $100\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$  とし、また、基材の Al 濃度は、この翼材の成分規格値を用い 0.075 mol% とする。境界条件としては、基材深部 ( $X \geq 210\mu\text{m}$ ) では Al 濃度は初期状態から変化せず、また、外表面から外気への Al の流出はないと仮定し、式(4.2)のように決める。

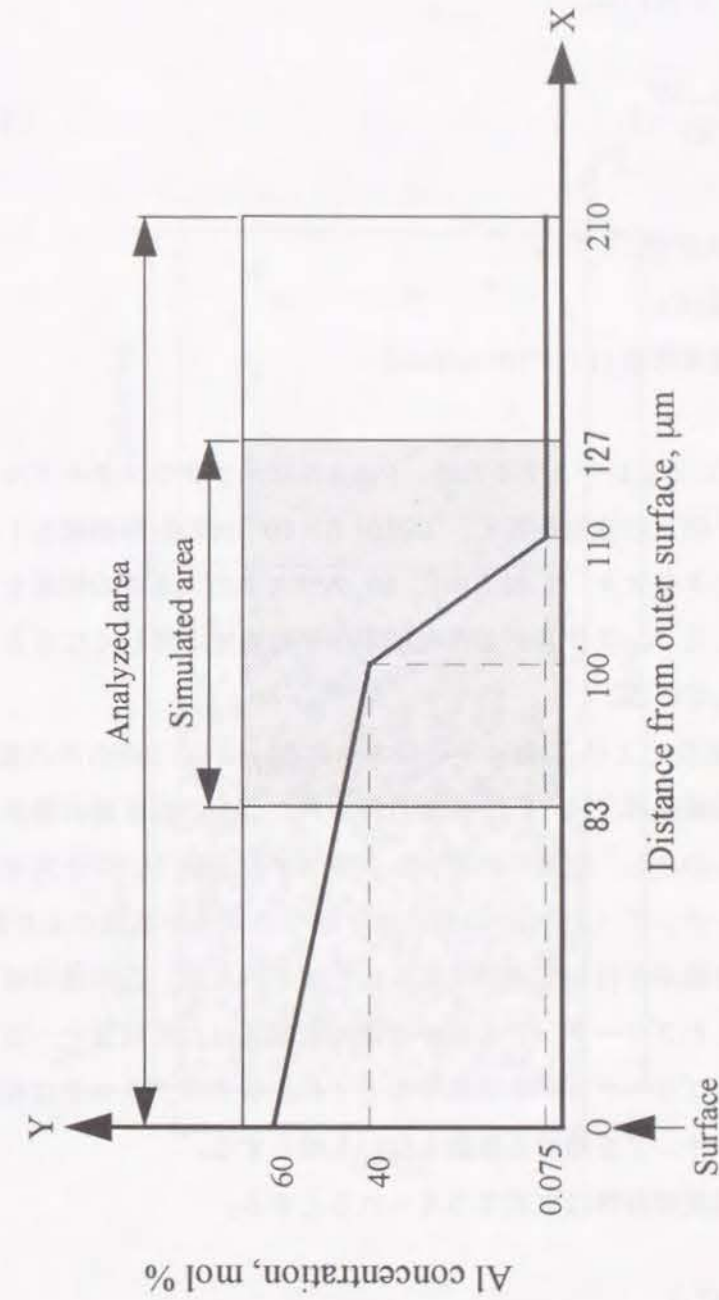


Fig.4.4 シミュレーションモデルの初期 Al クラスタの濃度分布



$$\left. \frac{\partial C_{Al}}{\partial X} \right|_{X=0} = 0, \quad C_{Al}|_{X=210} = 0.075 \quad (4.2)$$

(4.1)式中の拡散係数 $\bar{D}$ の値は材質と温度の関数として与えられる。ここでは、次式で示すNi中のAlの拡散係数<sup>5)</sup>を用いる。

$$\bar{D} = D_0 \exp\left(-\frac{2.6 \times 10^5}{RT}\right) \quad (4.3)$$

ただし、

$R$ : ガス定数,

$T$ : 温度(K),

$D_0$ : 頻度係数 ( $1.0 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{sec}$ )

このAlの拡散挙動をシミュレートするため、Fig.4.5に示すクラスタモデルを作成した。ここでは、平面内での2次元の拡散を考え、1辺が $5 \times 10^{-7} \text{ m}$ の矩形領域を1個のクラスタとして、X軸方向に88クラスタ、Y軸方向に40クラスタの大きさの領域をモデル化している。白抜き丸で示したAlクラスタの存在確率が平均濃度と等しくなるよう乱数を発生させ、ランダムに配置している。

Alクラスタは、相互拡散によりX軸に平行な方向あるいは $45^\circ$ の方向の最隣接のNiクラスタと置換する。この置換は、式(4.1)により得られたAlの拡散量の積算値がある濃度を越えた場合に生じるものとし、置換されるAlクラスタおよびNiクラスタは乱数により決定する。また、ブリーチング( $\text{Al}_3\text{Ni}$ )の形成は、Alクラスタが拡散により基材に流入し、3個連続した場合にある確率を持って遷移するものとする。なお、この遷移確率は、シミュレーションにより形成したブリーチングの量が実機で観察された形成量と一致するように与える。そして、いったんブリーチングを形成するとそれ以後そのクラスタは相変化も拡散もせず、また、このブリーチングを横切る移動もないものとする。

ここで、遷移確率の温度依存性は次式で与えられるとする。

$$V = V_0 \exp\left(\frac{Q_d - Q_p}{RT}\right) \quad (4.4)$$

ただし、

$V$ : ブリーチングの遷移確率,

$Q_d$ : Alクラスタの拡散エネルギー

$Q_p$ : ブリーチング生成エネルギー

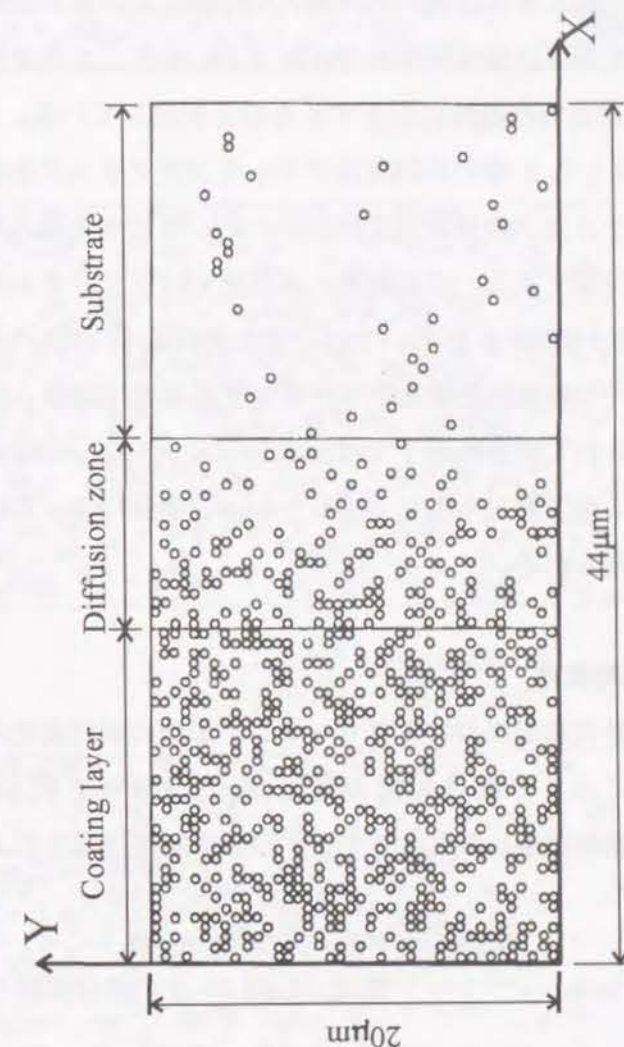


Fig.4.5 88×40のクラスタ領域におけるAlクラスタの初期分布



ブリーチングの形成は、Al クラスターの会合確率とブリーチングの形成確率により決まるものと考えており、温度が上がると Al の拡散量が大きくなるので会合確率は高くなるが、逆に、形成確率は低くなるとしている。

#### 4. 3. 2 シミュレーション結果および考察

##### (1) ブリーチング形成の温度依存性

Fig.4.6 は、25000h 運転に供した本調査翼の各断面のシミュレーション結果を示す。この解析に用いた各部位の表面温度および温度勾配を Table 4.1 に示す。ここで用いた温度勾配は、翼表面から中心部の冷却孔まで直線的に低下するものと仮定している。Fig.4.6 の白抜き丸は Al クラスタを、連続した 3 個の黒四角はブリーチングクラスタを示す。最も温度の高い(b)図の断面 2 は、Al クラスタの拡散速度が早いため、基材への流入量は大きいですが、逆にブリーチングの形成確率は低下する。この結果、本部位ではブリーチングの形成は認められていない。また、温度の低い断面 3 においては、逆に形成確率は高いが、Al クラスタの流入量が少ないことから、一つの例外を除きブリーチングの形成は認められていない。

実機でブリーチングの認められている断面 1 では、本シミュレーションの結果でもブリーチングの形成が生じている。このことから本シミュレーション手法によってほぼ実機の現象を再現することができると考えられる。

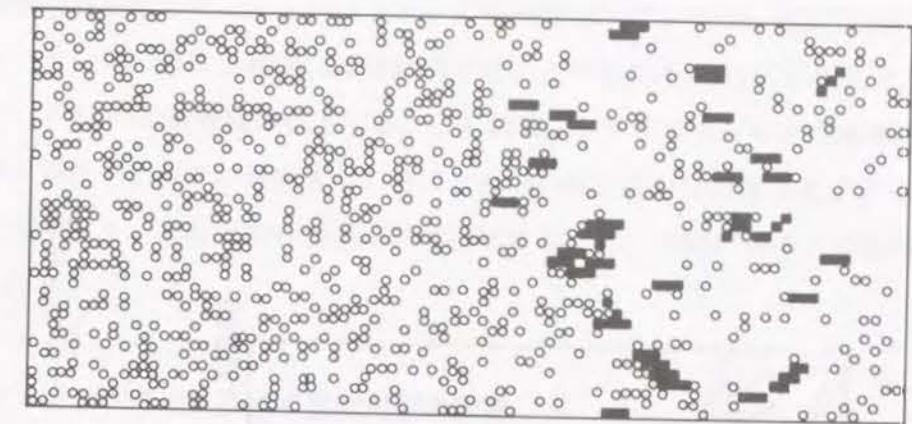
##### (2) ブリーチング形成の経時変化

調査に供した翼の断面 1 の最高温部におけるブリーチング形成の経時変化に関するシミュレーション結果を Fig.4.7 に示す。温度勾配の設定は、Table 4.1 に示したとおり、 $-9 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C/m}$  とした。なお、縦軸に示したブリーチングの形成密度は以下のように定義する。

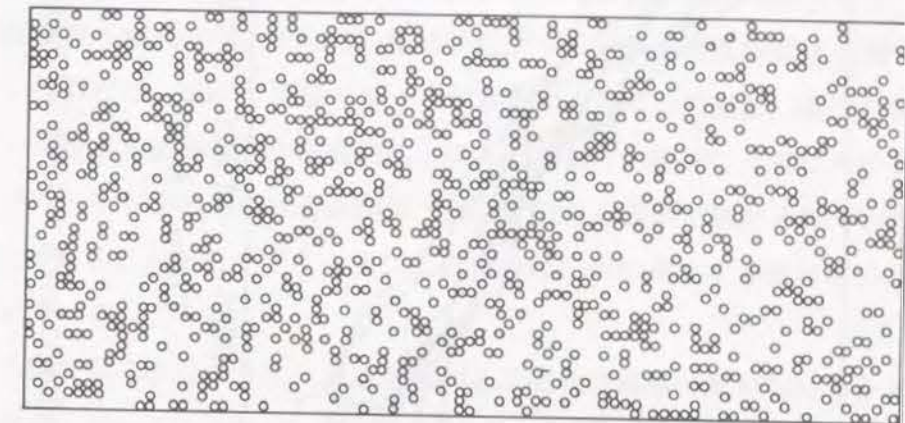
$$\text{ブリーチング密度} = \frac{\text{形成したブリーチングの面積}}{\text{シミュレーション領域 (Fig.4.5) 中の基材面積}} \quad (4.5)$$

Table 4.1 シミュレーション解析に用い翼表面温度および翼面から内部への温度勾配

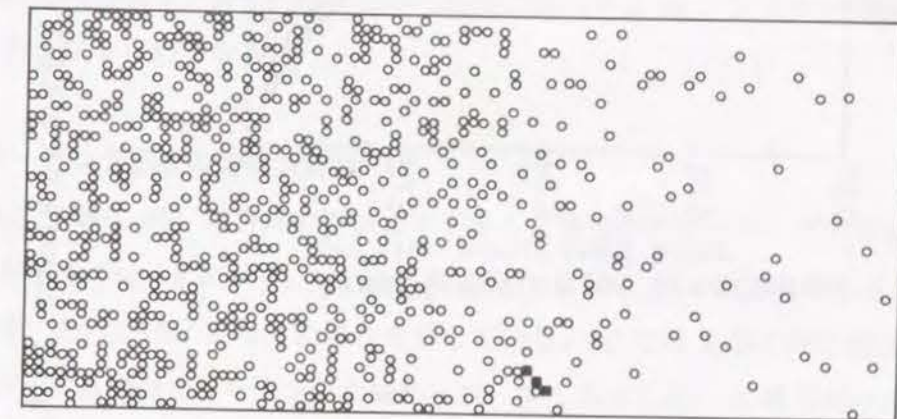
Test Sections	1	2	3
Surface Temp.( $^\circ\text{C}$ )	850	900	750
Gradient ( $\times 10^5 \text{ }^\circ\text{C/m}$ )	-9	-9	-9



(a) Section 1



(b) Section 2



(c) Section 3

Fig.4.6 25000 h 後の Al クラスターの拡散およびブリーチング形成のシミュレーション結果



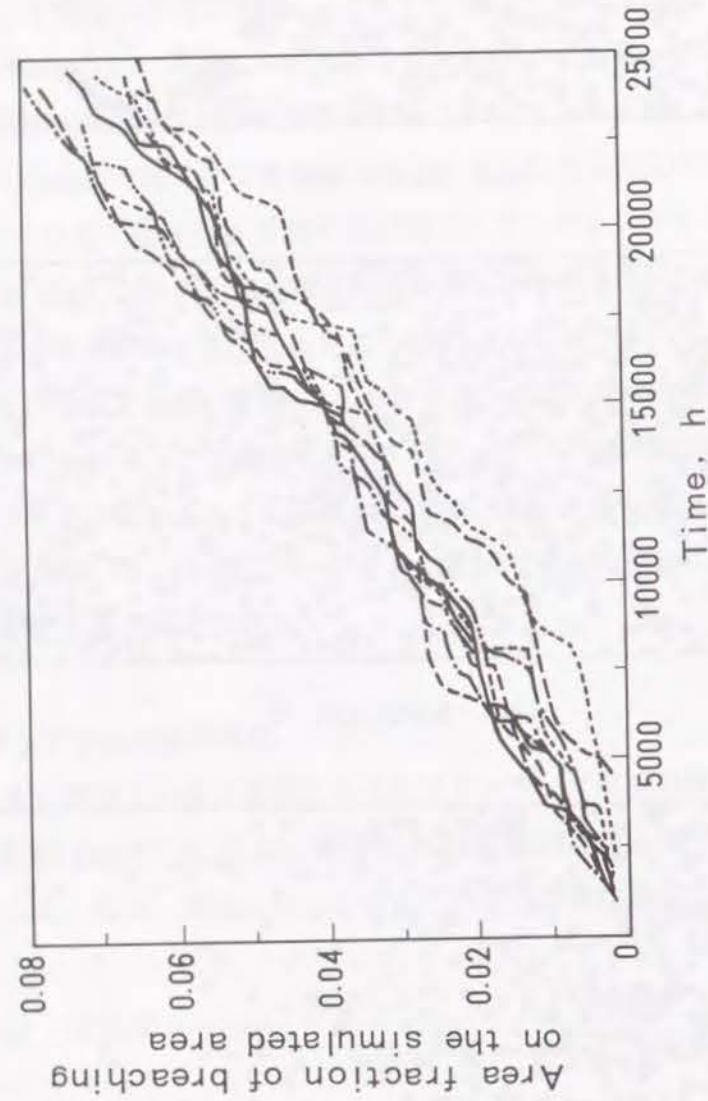


Fig.4.7 25000 h までの運転での断面 1 の部位におけるブリーチング形成のシミュレーション結果

ここでは複数回繰り返したシミュレーションの結果を示しているが、良好な再現性を示しており、ブリーチングの形成は時間にほぼ比例することがわかる。Al の拡散にともない Al 濃度が平均化し、Al の拡散速度は低下する。この結果 Al クラスターの会合確率は時間と共に低下するが、ブリーチングが形成することにより Al の拡散の自由度は低下することから Al の凝集効果が現れる。この両者の効果がほぼ拮抗するため、時間に対する直線性が生じるものと考えられる。

### (3) ブリーチング形成に及ぼす温度勾配の影響

拡散方向につけた温度勾配がブリーチングの形成に及ぼす影響について検討した結果を Fig.4.8 に示す。ここでは、温度勾配がない場合と  $-9 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C/m}$  の温度勾配をつけた場合について、表面温度を変化させ、25000h 経過後のブリーチング密度の変化を調べている。温度勾配がない場合には、 $750^\circ\text{C}$  近傍にピーク値が認められるのに対し、温度勾配をつけた場合には、ピークを示す表面温度が高温側にシフトしており、 $850^\circ\text{C}$  近傍にそのピーク値が認められる。ブリーチングの形成は表面から  $110\mu\text{m}$  以上の深さで認められており、この部位が約  $750^\circ\text{C}$  であることから、ブリーチングの形成はこれが発生する基材部の温度に依存することを示している。

また、この図で明らかなように、温度勾配がある場合は温度勾配がない場合より約 1.7 倍のピーク値を示している。これは、ブリーチングの形成が形成確率によって一義的に決まるのではなく、Al クラスターの会合確率との相乗で決まることを表している。つまり、温度勾配がある場合、表面温度が高くなることから基材に流入する Al クラスターの量は多くなり、会合確率が高くなるためである。

### (4) ブリーチング形成の方位依存性

X 軸方向と X 軸に  $45^\circ$  の方向の形成確率を変えた場合のブリーチングの形成形態の違いを検討した結果を Fig.4.9 に示す。(a) は X 軸方向と X 軸に  $45^\circ$  の方向の形成確率比を 2/5 とした場合を、(b) は 10/1 と与えた場合を示している。(a) では X 軸方向の深さにかかわらず X 軸に  $45^\circ$  の方向のブリーチングが認められ、深くなるに従い X 軸方向の成長は認められなくなるのに対し、(b) は主として X 軸方向のブリーチングが生じており、 $45^\circ$  方向のブリーチングは基材からある深さの領域でのみ認められる。実機のブリーチングの調査結果は既に Fig.4.2(a) に示したが、この結果でみる限り、実機はシミュレーション結果の (b) に類似している。このことから、実際のブリーチングは X 軸方向に優先的に形成する傾向があるものと考えられる。この X 軸方向は Al クラスターの拡散方向である。また、本供試材にお



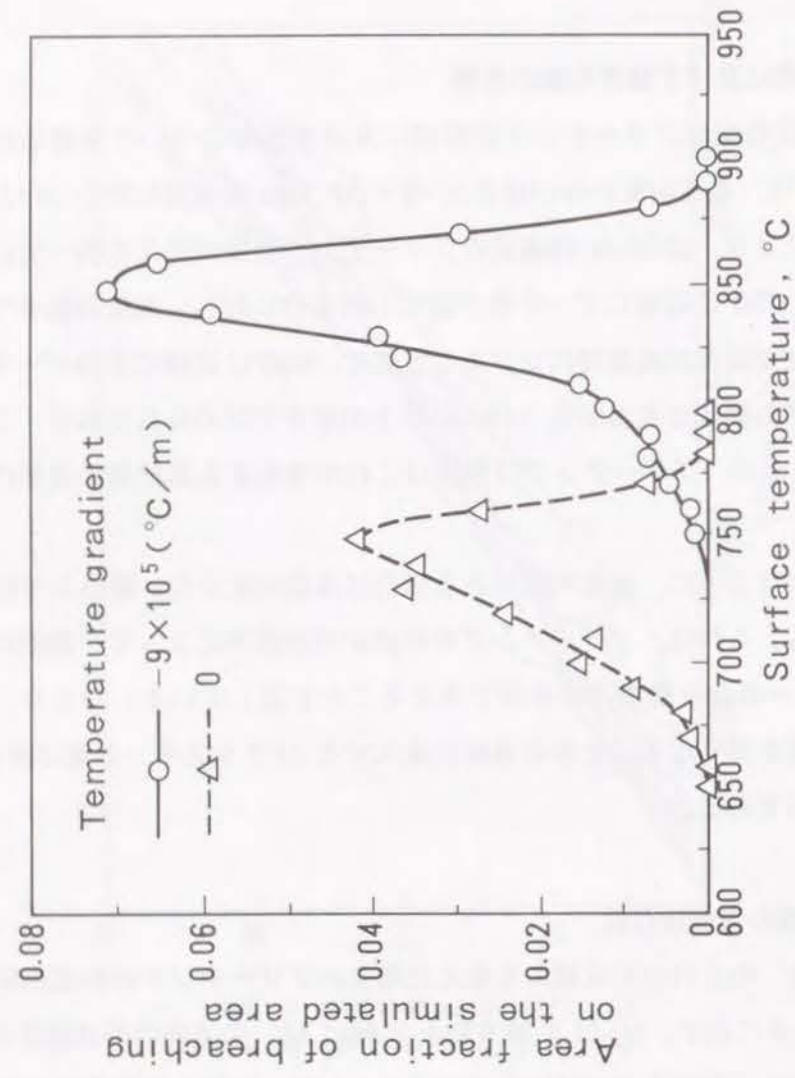
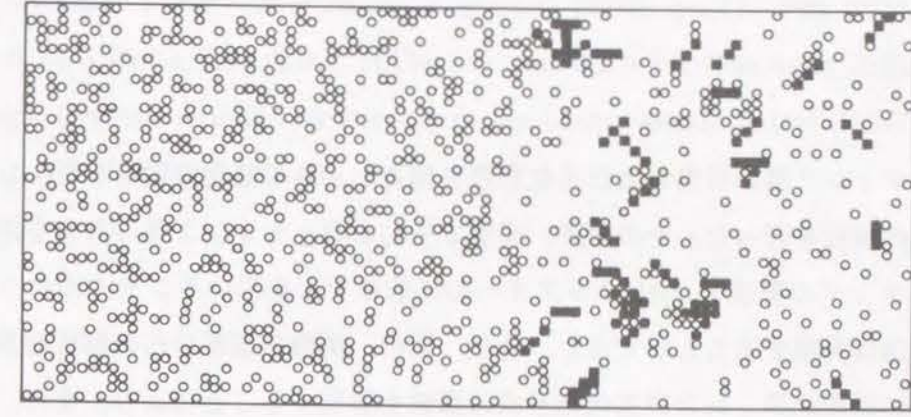
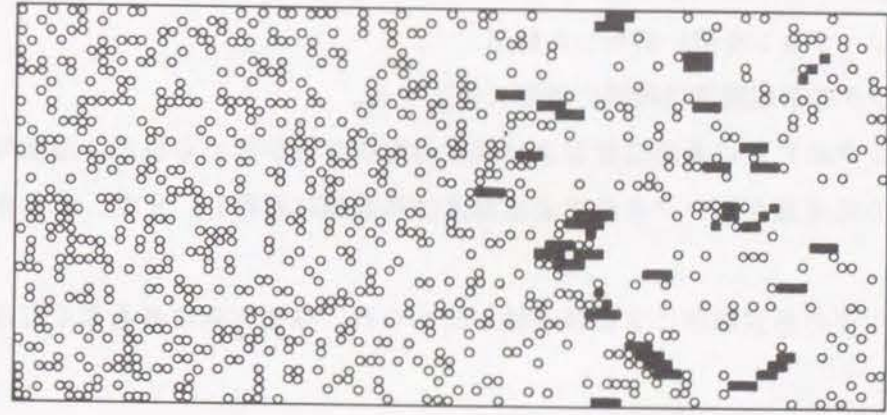


Fig.4.8 25000 h 運転後のブリーチング形成に及ぼす翼表面の温度および表面から翼内部への温度勾配の影響



(a)  $\frac{\text{X-Direction}}{45^{\circ}\text{-Direction}} = \frac{2}{5}$



(b)  $\frac{\text{X-Direction}}{45^{\circ}\text{-Direction}} = \frac{10}{1}$

Fig.4.9 ブリーチングの形態に及ぼすブリーチング形成確率の影響



いては凝固時のデンドライトの成長方向でもあり、結晶方位としては  $\langle 001 \rangle$  方向に相当する。ブリーチングの形成がこの結晶方位に依存するのか、単に拡散方向に依存するのか、あるいは形成確率の温度勾配方向依存性によるものかは今後の検討課題としたい。

#### 4. 4 小括

実機のコーティング層の損傷および劣化形態を調査し、その劣化過程をシミュレートする手法についての検討を行った。その結果、実機で生じるコーティング層の寿命を決める指標であるブリーチングの形成を、Al クラスターの拡散モデルを用いモンテカルロシミュレーションによりほぼ再現することができた。今後、更に、実機の温度分布の解析結果、本材料系の物理定数の計測結果、および劣化相形成の機構を解明することにより、また、更に実機データの充実を図ることにより、より実機条件に近い物理モデルの構築を図り、精度よくコーティング層の寿命を予測できる技術の開発を推進したい。

主な結果をまとめて以下に示す。

- 1) 実機コーティング層の劣化形態を Al クラスターの拡散モデルを用いたモンテカルロシミュレーションにより再現することができる。
- 2) このシミュレーションを用い解析した結果、
  - a) ブリーチングの形成密度は時間に線形に増加する。
  - b) ブリーチングの形成に表面温度および温度勾配依存性が認められる。温度勾配がある場合、この形成量がピークを示す表面温度は高温側に移行し、また、量も多くなる傾向を示す。
  - c) ブリーチングの形成確率に方位依存性が認められ、拡散方向に最も高くなる傾向が認められる。

#### 参考文献

- 1) P.W.Schilke, A.D.Foster, J.J.Pepe, "Advanced Gas Turbine Materials and Coating", GE Turbine Reference Library, GER-3569C (1992), pp.1-19.
- 2) W.Esser, B.Deblon and N.Czech, "Refurbishment of Gas Turbine Blades - Concept, Development and Experience", Conf. Proce. of Life Assessment & Repair Technology

- for Combustion Turbine Hot Section Components", EPRI GS-7031 (1990), pp.313-322.
- 3) J.Leopold, "ガスタービン", アリアンツ損傷予防ハンドブック(1991), pp.373-407, [日本機械保険連盟].
- 4) T.B.Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", (1986), pp.140-143, ASM, Ohio.
- 5) W.Gust, M.B.Hintz, A.Lodding, H.Odelius and B.Predel, "Impurity Diffusion of Al in Ni Single Crystals Studied by Secondary Ion Mass Spectrometry(SIMS)", Phys. Stat. Solidi. A, 64 (1981), pp.187-194.



## 5. 動翼材 IN738LC のクリープ劣化・損傷の回復挙動

### 5. 1 緒言

ガスタービンの初段動翼は耐食コーティングを施している。このコーティング層も基材と同様、使用寿命をきたすこと、また、その寿命は基材寿命より短いことから、リコーティングを施し用いることが検討されていることは既に第1章あるいは第4章にて述べたとおりである。今後、このリコーティングは動翼の寿命延伸の観点から積極的に実施されることが予想される<sup>1)</sup>。

リコーティングを行う場合、リコーティング後に基材組織の回復およびコーティング層と基材の密着性を良くすることを目的として、新材に対して行うのと同じ溶体化・時効の熱処理が行われる。ここでは、この拡散熱処理が基材寿命に及ぼす効果について検討を行う。

### 5. 2 実験方法

実験に供した casting Ni 基超合金 IN738LC の化学組成を Table 5.1 に示す。インベスチメントキャストにより  $\phi 15 \times 166\text{mm}$  に鋳造した丸棒材に溶体化時効処理 ( $1120^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  Ar ガス冷却 /  $843^\circ\text{C} \times 24\text{h}$  Ar ガス冷却) を施した後、 $900^\circ\text{C} \cdot 294\text{MPa}$  のクリープ試験条件で、0.3%、0.6% および 2% クリープ歪に相当する 2h、5h、30h で中断したクリープ試験材および破断材 (破断時間 50h) を作成し、それに溶体化時効の熱処理を施して組織観察を行った。クリープ強度に及ぼす影響については、熱処理後平行部表面を 0.5mm ほど機械加工により削り、先のクリープ試験により生じた表面の酸化層を除去した後、再度同一条件にてクリープ試験に供し調査を行った。

組織観察は、マーブル試薬でエッチングした後、2 段レプリカ法を用い、透過電子顕微鏡にて、特に、本材料の主強化相である  $\gamma'$  相  $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$  に着目し組織観察を行うと共に、画像処理解析によって結晶粒内に析出した  $\gamma'$  相の粒径および析出密度を求めた。

Table 5.1 供試材 IN738LC の化学組成 (mass %)

C	Ni	Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Ta	Nb	B	Zr
0.09	Bal.	15.92	8.18	3.52	3.54	2.55	1.74	1.76	0.89	0.010	0.03



### 5.3 実験結果および考察

#### 5.3.1 再熱処理後のクリープ強度に及ぼすクリープ歪の影響

供試材 IN738LC の新材のクリープ試験結果を Fig.5.1 に示す。再熱処理に供したクリープ中断材は、このクリープ曲線をマスターカーブとし、第1次クリープ域に相当する0.3%歪、第2次クリープ域に相当する0.6%歪、および第3次クリープ域に相当する2%歪の合計3条件である。このクリープ損傷材に再度溶体化時効の熱処理を施し、クリープ強度に及ぼすクリープ予歪の影響およびこの熱処理の効果についての検討を行った。Fig.5.2 に、再熱処理後同じ条件で行ったクリープ試験の結果を新材の結果と共に示す。いずれの試験材も最小クリープ速度はほぼ等しい値を示しているが、破断寿命は、0.3%、0.6%のクリープ予歪で若干低下し、2%のクリープ予歪を受けたものでは更に低下する傾向を示している。クリープ破断伸びは、0.6%まではほぼ同等の値を示しているが、2%のクリープ予歪を受けたものは低下しており、絞りについてもほぼ同様に2%で低下が認められる。

これらの材料のクリープ速度をクリープ試験時間でプロットした図を Fig.5.3 に示す。本供試材は casting material であることから、ある程度のデータのばらつきは考慮しなければならないが、本結果にみる限り、クリープ予歪を受けても第3次クリープの開始時期に変化は認められない。本材料は、この使用条件下では表面き裂がクリープポイドに先行して生じ、その発生時期は第3次クリープの開始時期とほぼ一致する<sup>2)</sup>。回転部品ではき裂の発生を許容しないことから、表面き裂の発生をもって寿命と定義すると、クリープ損傷を受けた材料もこの再生熱処理を施すことにより未使用状態と同等レベルまで回復するものと考えられる。

その他の挙動として、第2次クリープの開始は短時間側に移行しており、第2次クリープ領域は広がる傾向を示している。しかし、第3次クリープに入ってからからのクリープ速度は、再熱処理を施したにも関わらずクリープ予歪を受けた材料では加速する傾向が認められており、第3次クリープの開始から破断までの時間的裕度は低くなる傾向を示している。

#### 5.3.2 再熱処理後の組織に及ぼすクリープ歪の影響

前節にて用いたクリープ破断材、その再熱処理材の破断部近傍およびチャック部の粒界および粒内における $\gamma'$ 相の組織観察結果を Fig.5.4 に示す。本調査は、応力方向に垂直な面で観察を行っているため明瞭なラフト組織は認められていないが、3.1節にて観察されたのと同様、粒内 $\gamma'$ 相の凝集粗大化が生じており、その分布はランダムになり配列の規則性はくずれている。また、粒界に析出した $\gamma'$ 相 film の欠損も一部に認められている。この組織は、再熱処理により一部固溶と再析出が生じ、特に粒界に析出した $\gamma'$ 相 film の消失が認められる。しかし、粗大化した $\gamma'$ 相に関してはほとんど変化が認められず、配列の規則性の回復

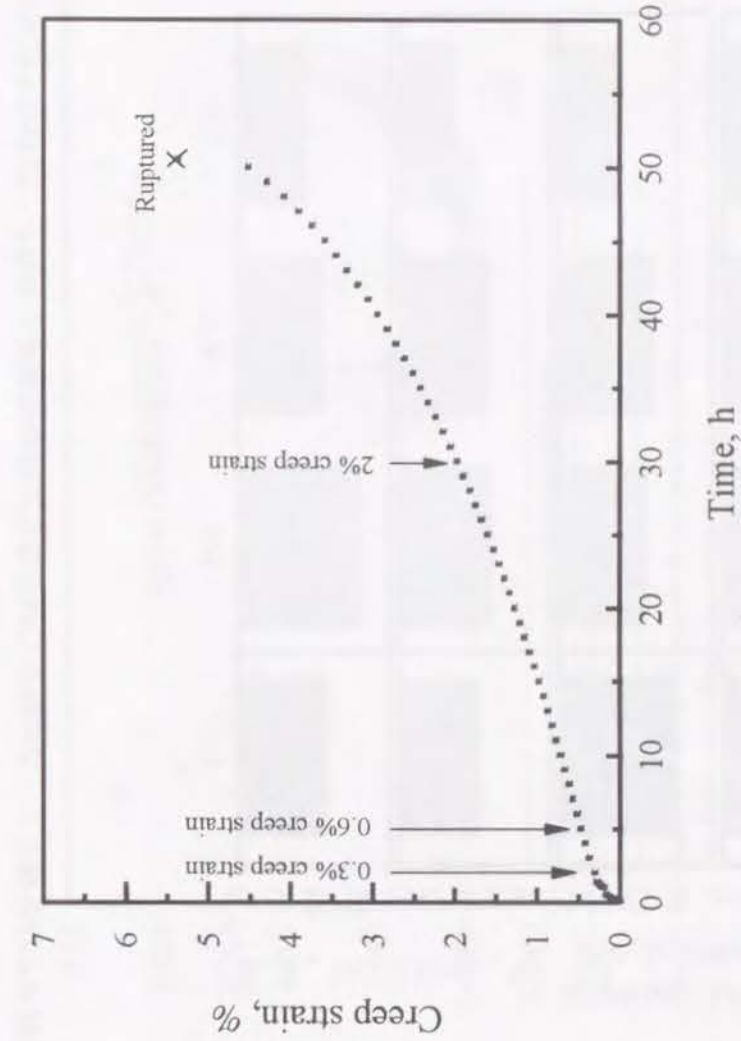


Fig.5.1 IN738LC 新材の 900°C・294MPa におけるクリープ曲線および0.3%、0.6%、2%クリープ歪の生じる位置



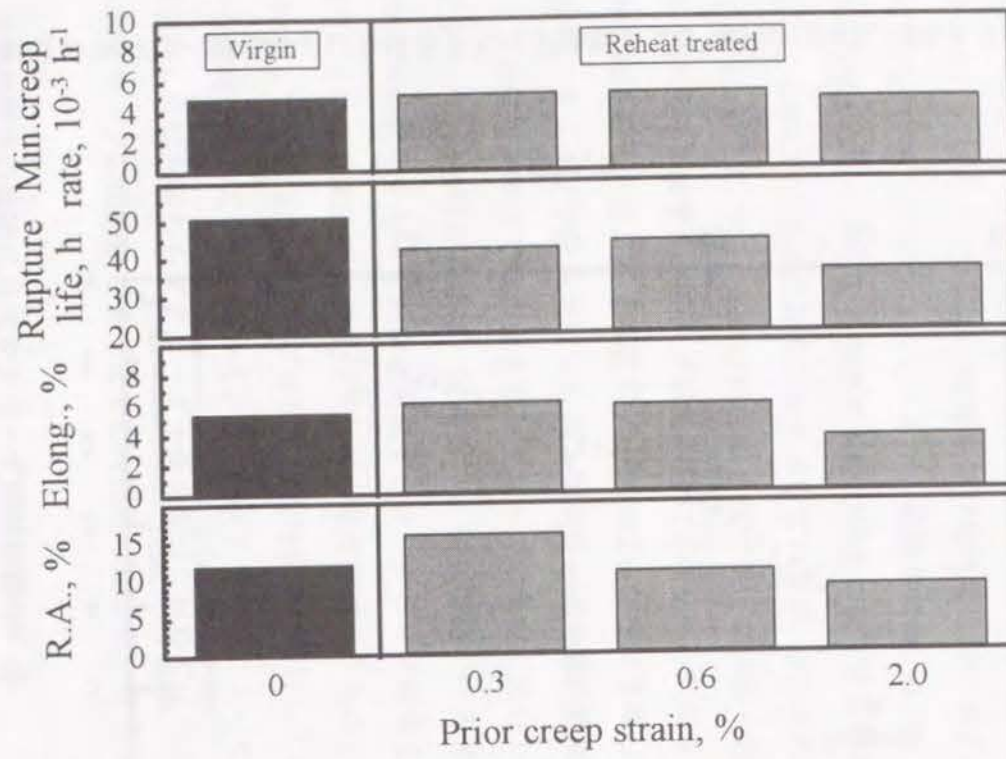


Fig.5.2 IN738LC 新材および各種クリープ中断材の再溶体化時効熱処理後の 900℃・294MPa におけるクリープ試験結果

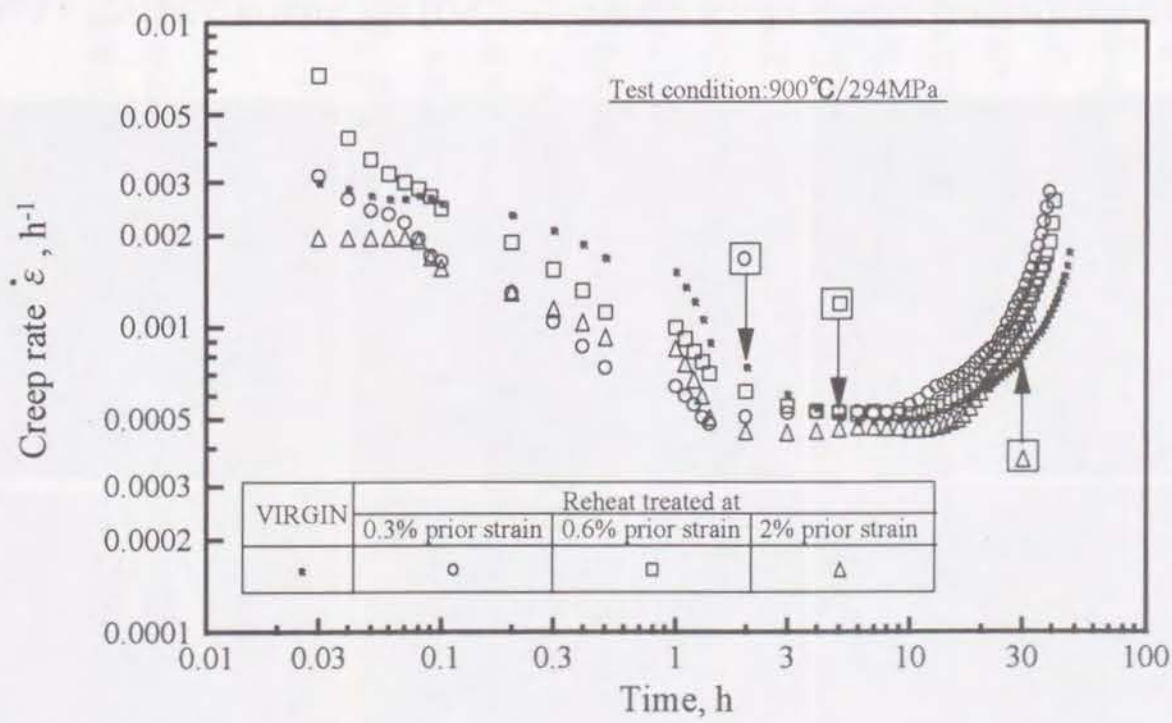


Fig.5.3 IN738LC クリープ中断材の溶体化時効後の 900℃・294MPa におけるクリープ試験結果



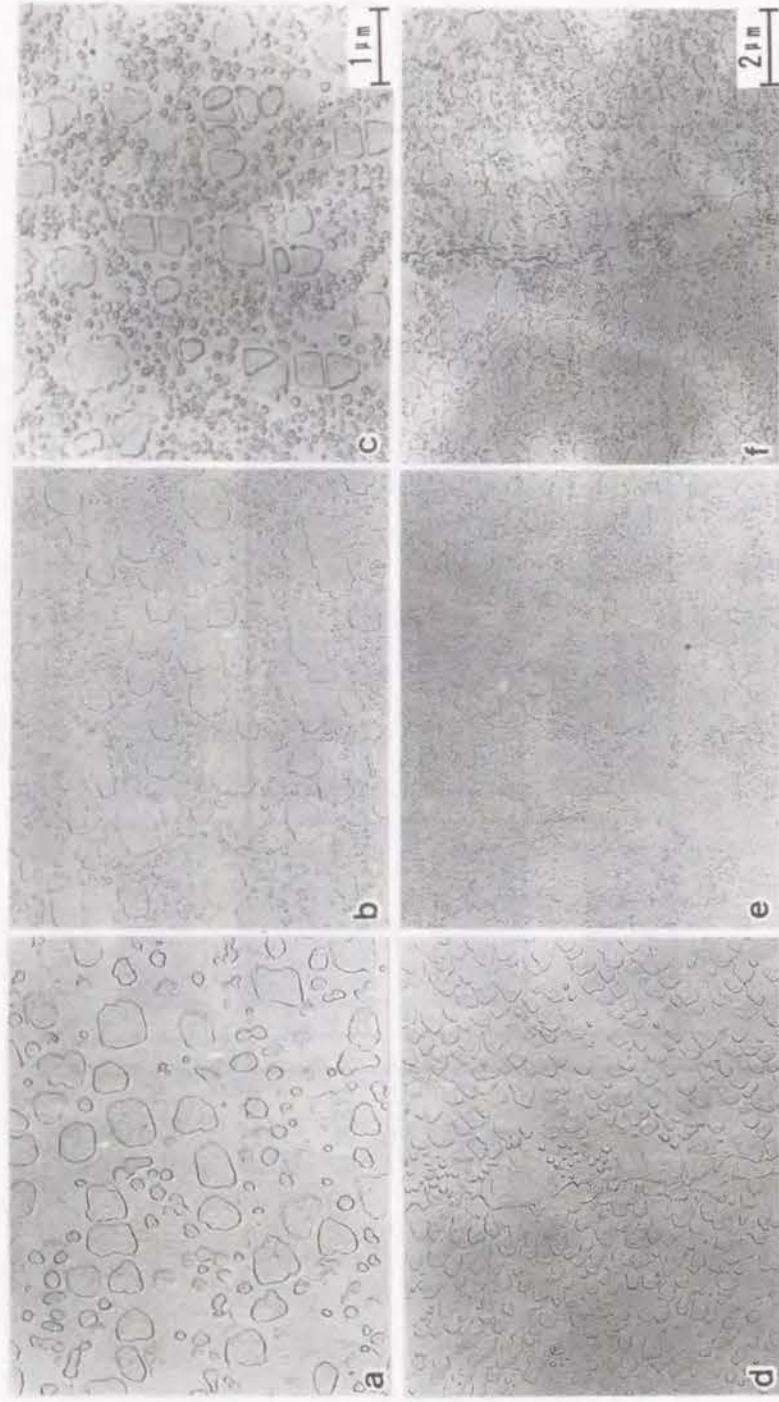


Fig.5.4 IN738LC の 900°C 294 MPa クリープ破断材およびその再熱処理材の組織観察結果  
 結晶粒内の組織：(a)破断材,(b)再熱処理材の平行部,(c)再熱処理材のチャック部  
 粒界近傍の組織：(d)破断材,(e)再熱処理材平行部,(f)再熱処理材チャック部

も認められていない。これは、IN738LC の熱処理が  $\gamma'$  相の完全固溶温度以下で行う部分溶体化処理であることから、粗大な  $\gamma'$  相は固溶せず残存することに起因するものと考えられる。応力の影響のないチャック部についても同様の観察を行っているが、平行部ほど規則性の乱れは認められていない。

この粒内  $\gamma'$  相を画像処理解析した結果を Fig.5.5 に示す。総面積率は再熱処理の前後で同等の値を示しているが、析出密度は増加しており、平均粒径は新材が  $0.25\sim 0.35\mu\text{m}$  に対し再熱処理材は  $0.09\sim 0.1\mu\text{m}$  と約 1/2 に減少している。しかし、平行部とチャック部で差異は認められておらず、また、再熱処理後の組織に応力の影響は認められていない。第 3 章にて、850°C での結果であるが、IN738LC のクリープ速度と  $\gamma'$  相の粒子径および粒子間距離との間には密接な関係のあることが認められた。クリープ損傷量の異なる 4 種類の試験材の間では、析出形態とクリープ損傷の間に相関が認められていないことから、再熱処理後のクリープにともなう下部組織の変化は少なく、クリープ抵抗に対しては  $\gamma'$  相の析出形態のみが強く影響を及ぼしているものと考えられる。ここで再熱処理材は新材に比較し粒径および粒子間距離が共に約 1/2 であるにも関わらず、ほぼ同等の最小クリープ速度を呈している。析出物の粒子径および粒子間距離とクリープ速度の関係において、析出粒子の全体積が一定の場合、粒子間を転位が自由に移動する距離が転位の上昇運動を必要とする距離と同じ割合で増加し、クリープ速度が粒子間距離に無関係に最も遅くなる領域<sup>3)</sup>が存在する。新材と再熱処理材が同じ最小クリープ速度を示しているのは、新材および再熱処理材がいずれもこの領域に入ったことによるものと考えられる。また、第 3 次クリープ段階におけるクリープ速度の急激な加速は、粒界析出した  $\gamma'$  相 film の消失に起因するものと思われる。

#### 5.4 小括

铸造 Ni 基超合金 IN738LC のクリープ寿命に及ぼす再熱処理の影響およびその前に受けたクリープ歪の影響について検討を行った。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) クリープ予歪は、再熱処理後の最小クリープ速度および第 3 次クリープの開始時期には影響を及ぼさない。しかし、第 2 次クリープは開始時期が短時間側に移行し、その領域が広がる効果が認められる。また、第 3 次クリープ域におけるクリープ速度を加速させる働きが認められる。
- 2) 再熱処理により、粒界に析出した  $\gamma'$  相 film の消失と微細  $\gamma'$  相の再析出が生じるが、粗大化した  $\gamma'$  相は残存し、その配列の規則性の回復は図れなかった。この配列の乱れはク



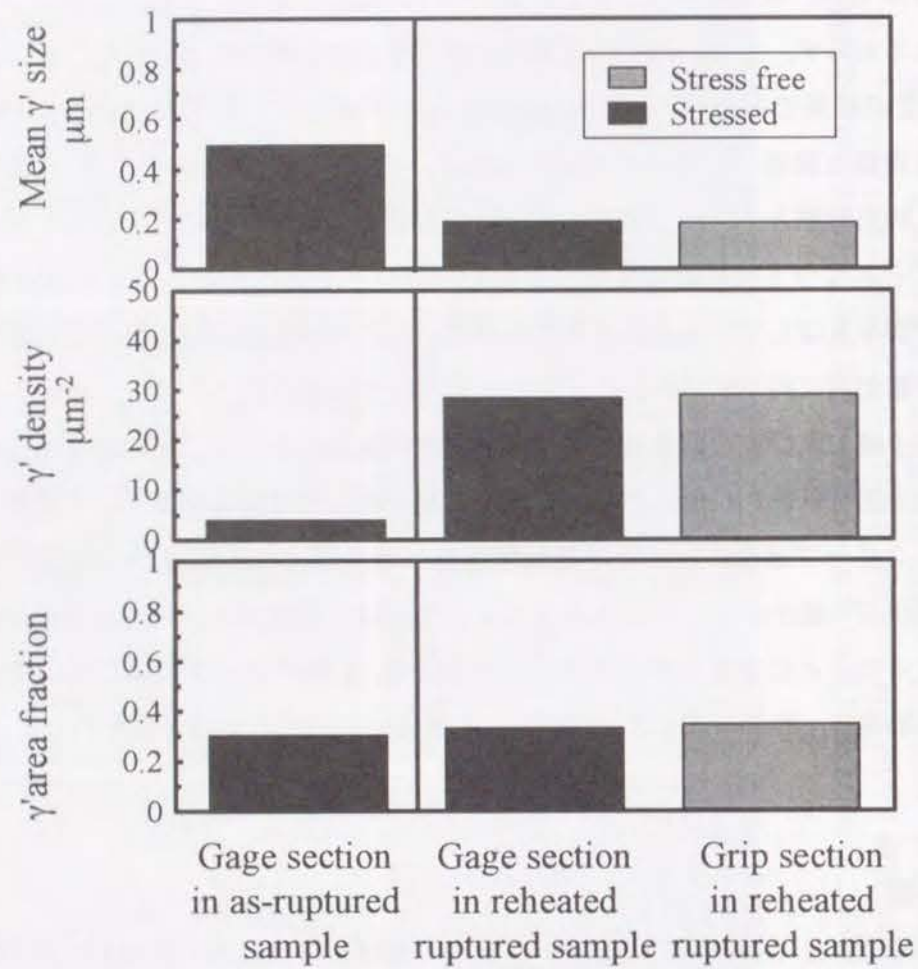


Fig.5.5 IN738LC の 900°C 294 MPa クリープ破断材およびその再熱処理材の結晶粒内  $\gamma$  相の画像処理結果

リープ予歪を受けた部位でより顕著に認められる。

3)再生熱処理翼の寿命は、第3次クリープの開始時を寿命と定義した場合、ほぼ未使用状態まで回復する。

#### 参考文献

- 1) W.Esser, B.Deblon and N.Czech, "Refurbishment of Gas Turbine Baldes - Concept, Development and Experience", Proceeding Conf. on Life Assessment for Combustion Hot Section Components, EPRI GS-7031(1990), pp.313-322.
- 2) G.T.Embley and V.V.Kallianpur, "Section 5: Long-term Creep Response of Gas Turbine Bucket Alloys", Proceeding Conf. on Life Prediction for High-Temp. Gas Turbine Materials, EPRI AP-4477s(1986), pp.5.1-5.27.
- 3) D.McLean, "金属の機械的性質", (1967), pp.325-334, 共立出版.



## 6. 実機部品への劣化現象解析の応用 (組織変化にもとづく実機メタル温度推定)

### 6. 1 緒言

高温で用いられる機器は、その耐久性や信頼性を確保する上で、高い精度で部材温度解析を行う必要がある。特に機器の寿命を評価する場合には、機器の温度を正確に把握することは、そのまま推定精度の向上につながるといっても過言ではない。しかし、ガスタービンやジェットエンジンの回転場において複雑な流れの影響を受ける機器、特に高温下で冷却構造を有する機器においては、機器表面における熱伝達率の評価は非常に難しい<sup>1)</sup>。

高温で用いられる機器の場合、過時効により組織変化が生じる。この変化は不規則に生じるのではなく、第3章にて求めたようにある一定の変化則に従うことがこれまでの研究によって明かとなっている。ここでは、ガスタービン動翼材 IN738LC の主強化析出相である  $\gamma'$  相の成長則を応用し、実機動翼の  $\gamma'$  相粒径あるいは析出密度と運転時間から実機メタル温度の推定を行い、実機翼の温度センサーとして利用する試みを行う。また、翼面の熱伝達率を解析手法により求め、この値を用いて計算した結果と上記の方法によって推定したメタル温度とを比較し、推定値の精度の検討を行う。

$\gamma'$  相の無負荷時の成長則に関しては、第3章 3.3.3 節にて既に述べた。ここでは、実機動翼は回転による遠心応力と内外面の温度差による熱応力を受けることから、実機の温度解析に先立ち、まず、 $\gamma'$  相の成長則に及ぼす応力の影響について検討を行う。

### 6. 2 組織変化に及ぼす応力の影響

#### 6. 2. 1 供試材

$\gamma'$  相の成長速度に及ぼす応力の影響に関する基礎試験に供した casting Ni 基超合金 IN738LC の化学組成を Table 6.1 に示す。第3章および第5章で用いた材料と同様、インベスチメントキャストにより casting した試験材に、1120°C で 2h 保持後 Ar ガス急冷する溶体化処理と 843°C で 24h の時効処理を施し、900°C・98MPa のクリープ試験条件で 2500h、5000h、7500h の中断材および破断材 (14440.8h) を作製し、そのクリープ損傷が組織に及ぼす影響について検討を行った。

また、本試験に供した動翼は、約 20000h 実機運転に供したものをを用いた。

組織観察は、マーブル試薬でエッチングした後、2段レプリカ法を用い、透過電子顕微鏡



Table 6.1 供試材 IN738LC の化学組成 (mass %)

C	Ni	Cr	Co	Al	Ti	W	Mo	Ta	Nb	B	Zr
0.09	Bal.	15.92	8.18	3.52	3.54	2.55	1.74	1.76	0.89	0.010	0.034

にて特に本材料の主強化相である $\gamma'$ 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})]$ に着目し観察を行うと共に、画像処理解析を施し、結晶粒内に析出した $\gamma'$ 相の面積率、粒径および析出密度を求めた。

### 6. 2. 2 実験結果および考察

900°C・98MPa の試験条件で、途中 2500h, 5000h, 7500h で中断した試験材および破断材を作成し、粒内 $\gamma'$ 相の成長に及ぼす応力の影響を調べた。本試験におけるクリープ歪およびクリープ速度の時間変化を Fig.6.1 に、また、組織観察結果を Fig.6.2 および Fig.6.3 に示す。試験中応力の影響を受けなかったチャック部の粒内 $\gamma'$ 相は、第 3 章の時効材による組織変化と同様、試験前の組織は約 0.4 $\mu\text{m}$  の立方状 $\gamma'$ 相と微細な球状 $\gamma'$ 相が混在した組織を示しているが、試験時間が増すにつれ微細な $\gamma'$ 相はマトリックス中に固溶し、立方状の $\gamma'$ 相は粗大化し丸みを帯びる傾向が認められている。このチャック部に対し、応力の影響を受けた平行部では応力軸にほぼ垂直方向に成長するラフト組織が認められている。この組織は試験時間と共に成長し、破断材において最も顕著に認められる。

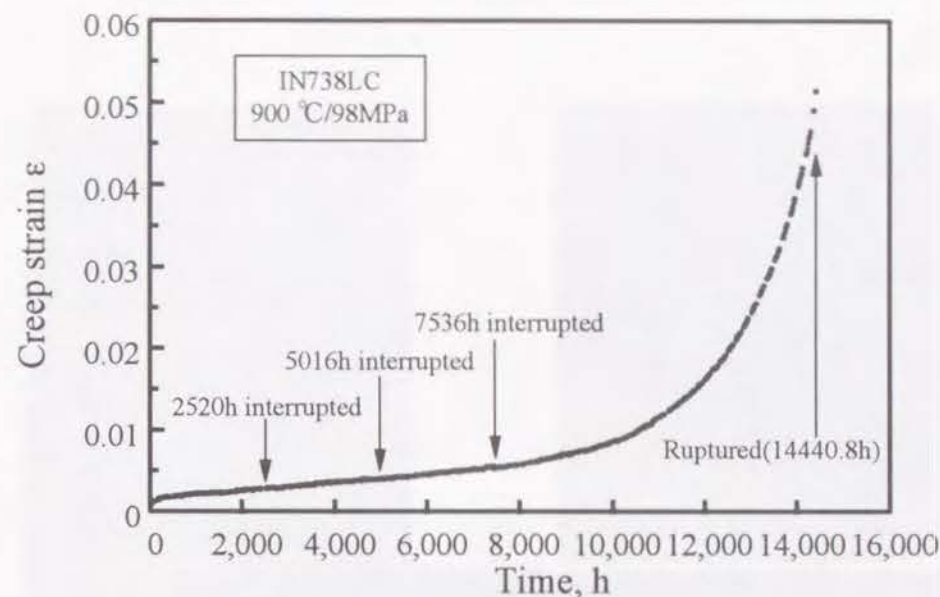
粒内 $\gamma'$ 相の画像処理結果を Fig.6.4 に示す。ここでは、クリープ中断材および破断材の解析結果を応力の影響を受けた平行部と受けないチャック部に分けて整理したが、面積率、析出密度および平均 $\gamma'$ 相粒径ともほぼ同等の値を示し、これらの値に及ぼす応力の影響は認められていない。

これより、ラフト組織が生じるほどの応力が負荷された材料に対しても、以下に示す方法によりメタル温度の推定は可能であると考えられる。

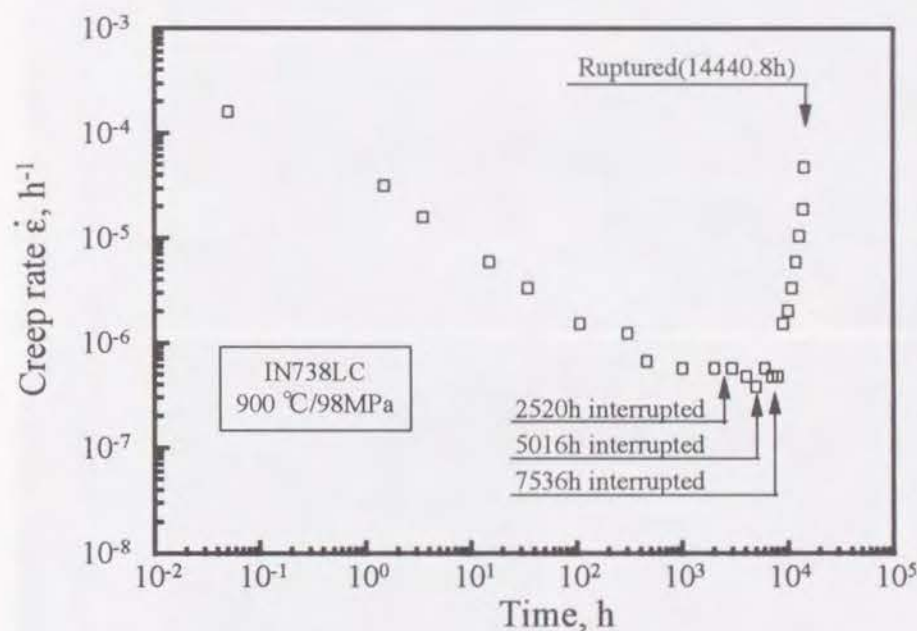
### 6. 3 メタル温度推定法の提案

#### 6. 3. 1 推定方法および推定結果

3.3.3 節にて求めた $\gamma'$ 相の平均粒径および析出密度の成長速度式およびに用い、時効温度を求めた。まず、平均粒径の成長速度式は、(3.13)、(3.14)および(3.18)式より以下の式



(a) Creep strain versus time curve



(b) Creep rate versus time curve

Fig.6.1 IN738LC の 900°C・98 MPa のクリープ試験条件における (a)クリープ歪・時間曲線および (b)クリープ速度・時間曲線



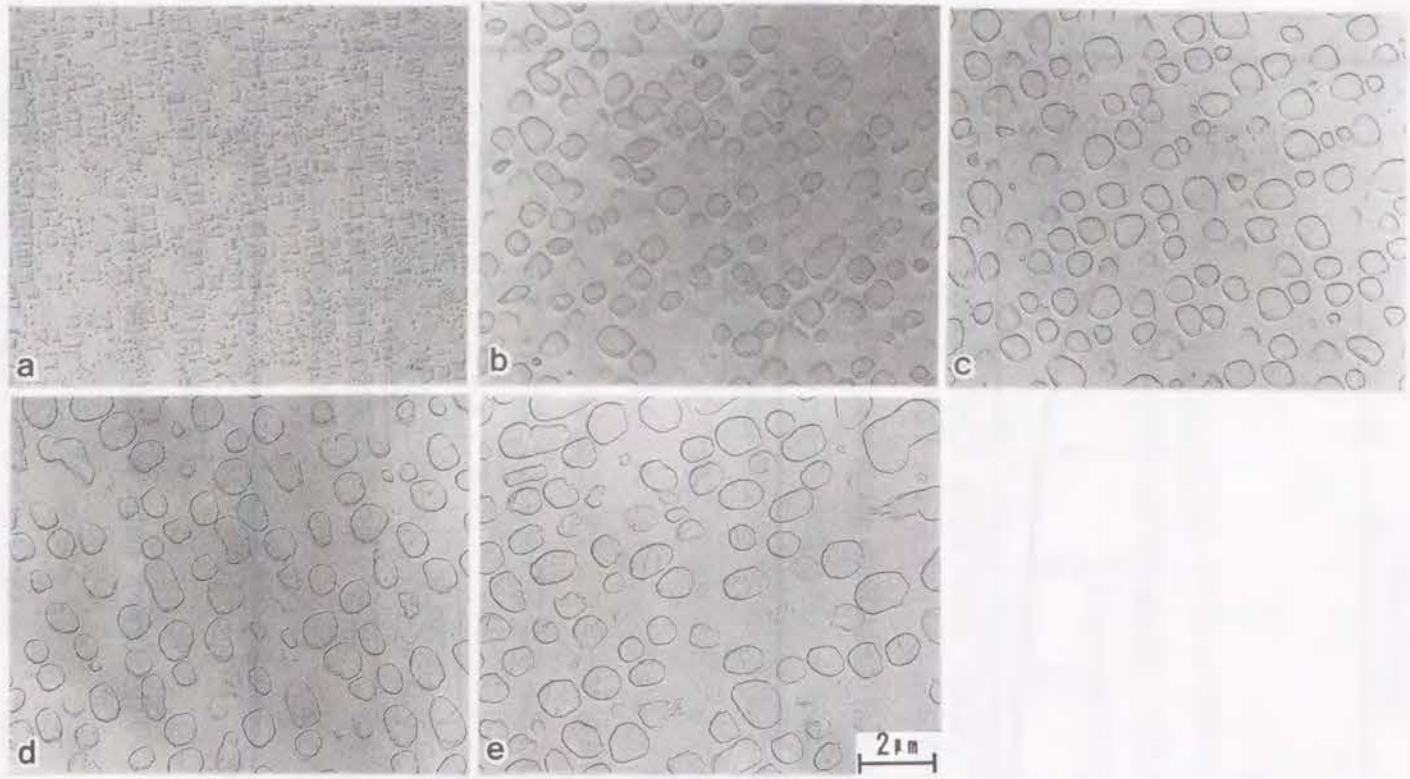


Fig.6.2 IN738LC のクリープ試験時の粒内 $\gamma'$ 相の組織変化 (チャック部,900°C)  
(a)試験前,(b)2520 h 中断材,(c)5016 h 中断材,(d)7536h 中断材,(e)14440.8 h 破断材

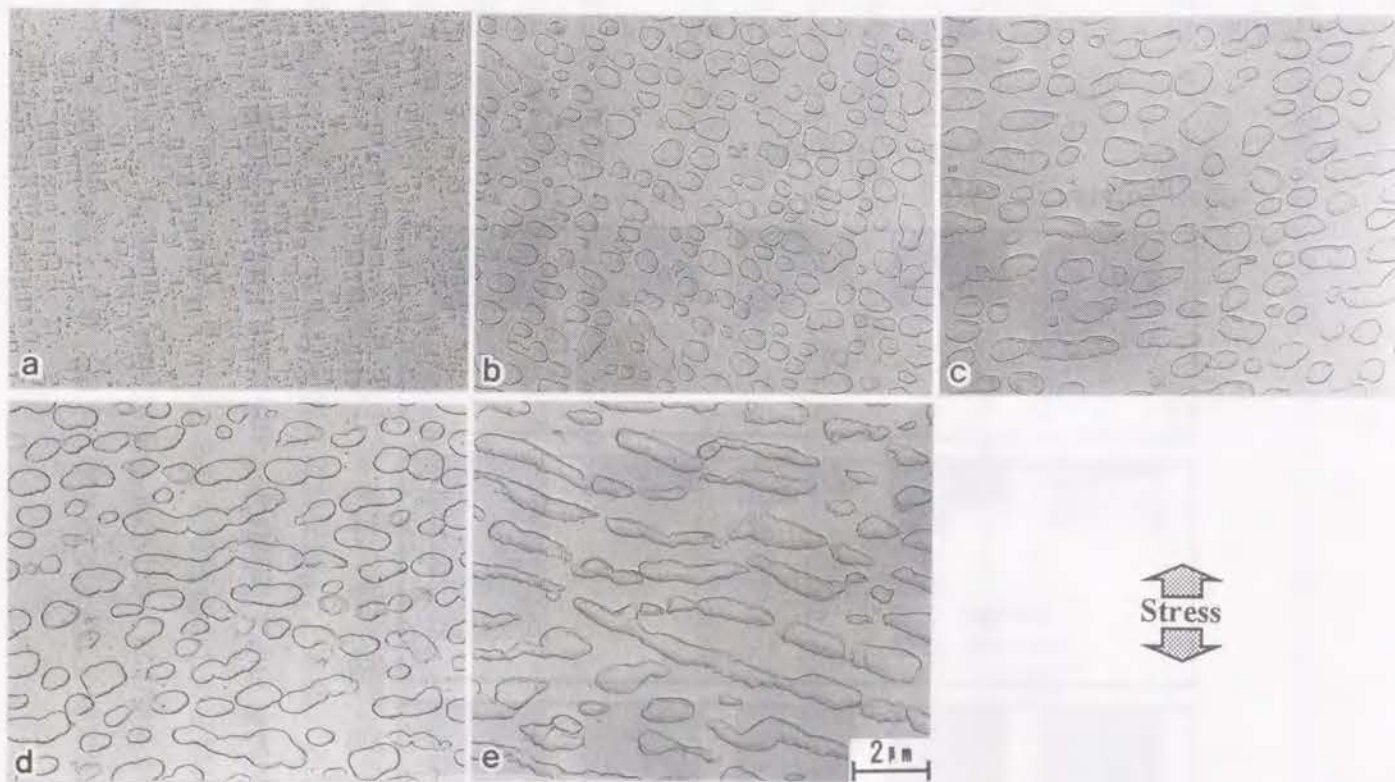


Fig.6.3 IN738LC のクリープ試験時の粒内 $\gamma'$ 相の組織変化 (平行部,900°C・98 MPa)  
(a)試験前,(b)2520 h 中断材,(c)5016 h 中断材,(d) 7536h 中断材,(e)14440.8 h 破断材



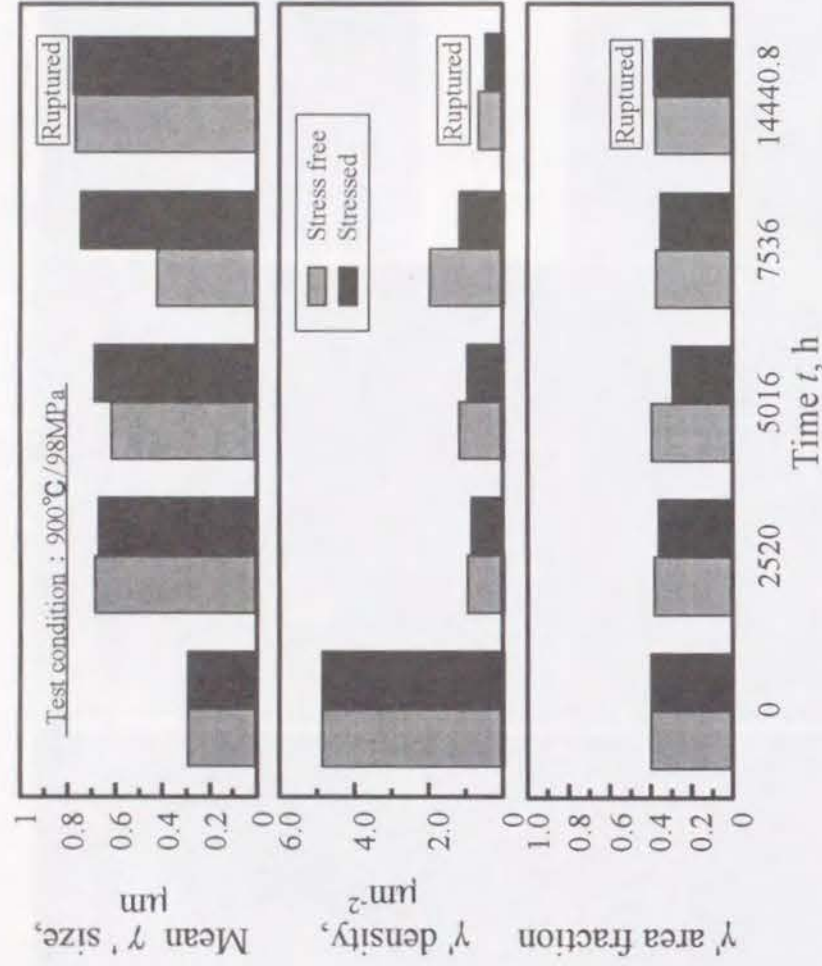


Fig.6.4 IN738LC クリープ中断材の 900°C・98 MPa クリープ試験下における  $\gamma$ '相の組織変化

で表せる。

$$d^3 - d_0^3 = \frac{64\gamma_e C_e V_m^2}{9kT_a} D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT_a}\right) \cdot t \quad (6.1)$$

また、析出密度の変化式は、(3.16)、(3.17)および(3.18)より以下の式で表せる。

$$N^{-1} - N_0^{-1} = \frac{64\gamma_e V_m}{9kT_a} D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT_a}\right) \cdot t \quad (6.2)$$

ここで  $(64\gamma_e C_e V_m^2/9k)$ 、 $(64\gamma_e V_m/9k)$  および  $(Q_d/k)$  は、第3章にて求めた値を用いている。これらの式から、Fig.3.11 に示した 750, 800, 850, 900°C で 1000h, 10000h, 24000h 時効した IN738LC 材の  $\gamma$ '相の粒径と析出密度の画像処理解析結果および時効時間から、各時効材の時効温度を推定している。

これらの結果を各時効材の推定温度を実際の時効温度からの偏差として Table 6.2 に示す。粒径、析出密度のいずれの方法を用いても、時効時間が長くなるほど、また、時効温度が高くなるほどその偏差の絶対値は小さくなる傾向が認められている。

### 6. 3. 2 推定精度に及ぼす時効時間の影響

各時効材の  $\gamma$ '相の粒径あるいは析出密度と時効時間からメタル温度を推定した結果を用い、推定温度と実際の時効温度の差の経時変化について検討を行う。ここでは、時効炉の雰囲気温度を真温度とした。なお、炉の雰囲気温度とメタル温度の間には有意差のないことをあらかじめ確認している。推定温度  $T_{est}$  と真温度  $T_a$  の偏差の絶対値を真温度で基準化することにより時効温度によらない普遍的な値（変動係数  $C_v$  と定義）とし、その精度の評価を行った。求めた変動係数を Table 6.3 に示す。ここでも Table 6.2 と同様、時効時間と共に変動係数は小さくなる傾向を示している。各時効時間毎のこの変動係数  $C_v$  の平均値の経時変化を Fig.6.5 に示す。時効時間と共に変動係数は小さくなる傾向が認められており、両対数のグラフ上で直線関係が認められ、以下に示す式で表すことができる。

$$C_v = a \cdot t^b \quad (6.3)$$

ただし、

$$C_v = \frac{|T_a - T_{est}|}{T_a}$$



Table.6.2 時効温度と組織から求めた推定時効温度の各時効時間毎の差

	Aging temp. °C	$T_a - T_{est}$		
		Aging time		
		1000h	10000h	24000h
Estimated from mean diameter	750	-56	68	-56
	800	92	30	20
	850	52	9	-13
	900	114	-4	-4
	Average	-	59	-32
Estimated by number density	750	-	59	-32
	800	107	26	7
	850	112	14	-8
	900	140	9	-6

Table.6.3 組織から求めた推定時効温度の分散値の時効温度による規準化

	Aging temp. °C	$\frac{ T_a - T_{est} }{T_a}$		
		Aging time		
		1000h	10000h	24000h
Estimated from mean diameter	750	0.075	0.091	0.075
	800	0.115	0.038	0.025
	850	0.061	0.011	0.015
	900	0.094	0.036	0.004
	Average	0.094	0.036	0.030
Estimated by number density	750	-	0.079	0.043
	800	0.134	0.033	0.009
	850	0.132	0.016	0.009
	900	0.156	0.010	0.007
	Average	0.105	0.030	0.017



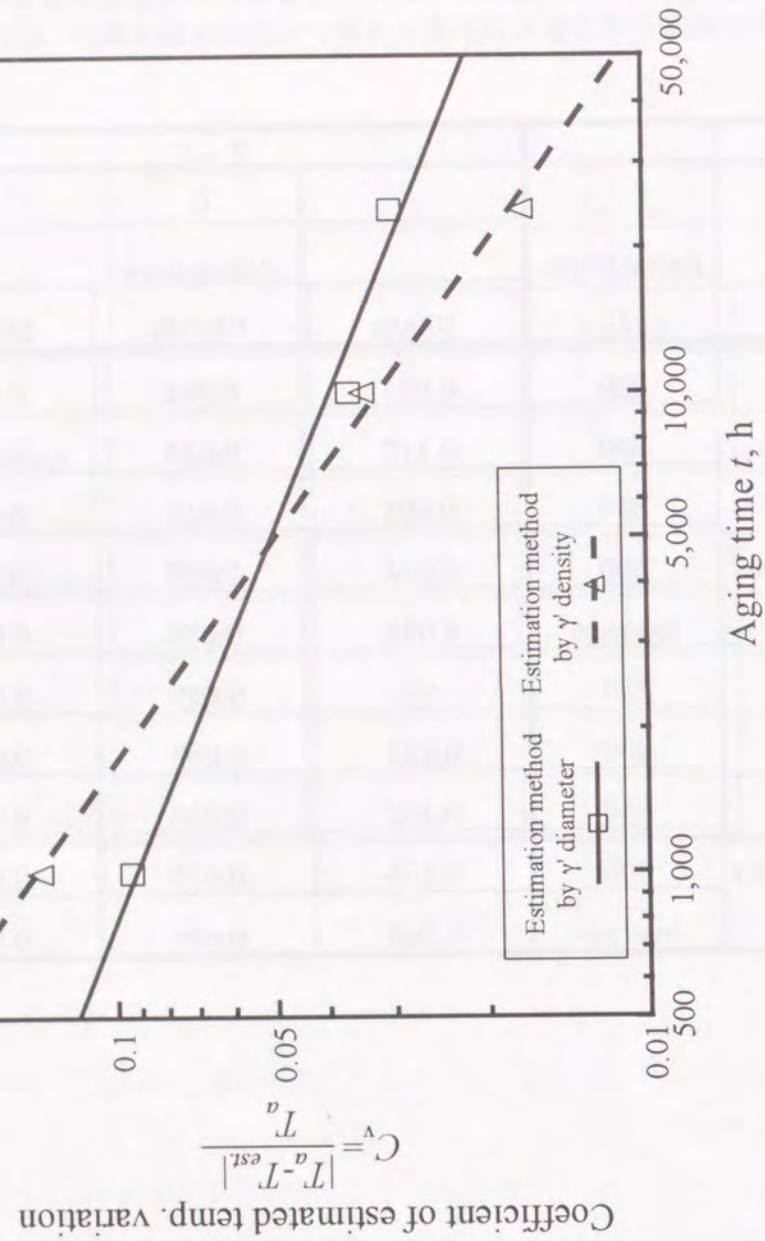


Fig.6.5 時効温度と組織から求めた推定時効温度の変動係数の経時変化

$a, b$  : 定数

$a$  および  $b$  の値を Table 6.4 に示す。

Fig.6.5 では  $\gamma'$  相の粒径から求めた回帰線を実線、析出密度からの回帰線を破線で示したが、5000h より短時間側では粒径からの方が、長時間側では密度からの推定の方が推定精度は高いという結果が得られている。未時効状態では微細な  $\gamma'$  相の計測誤差が析出密度を計測する場合より大きくであるのに対し、逆に長時間側では粗大化し、計測する  $\gamma'$  相の母集団が小さくなることから析出密度よりも粒径計測の方が誤差を多く含むものと考えられる。

Table 6.4 式(6.3)の材料定数

	$a$	$b$
Estimation method by $\gamma'$ diameter	1.19	-0.371
Estimation method by $\gamma'$ density	5.05	-0.556

### 6. 3. 3 推定精度に及ぼす時効温度の影響

(6.3)式を用い、変動係数  $C_v$  の値を  $t$  で除して求めた各時効材の  $a$  の値を時効温度  $T_a$  の逆数で整理した結果を Fig.6.6 に示す。1000h ではばらつき幅が大きく明確な直線関係は得られないが、10000h, 24000h では明確な時効温度依存性を示しており、次式で示すことができる。

$$\ln a = C + Q / kT_a \quad (6.4)$$

$C, Q$  : 材料定数

$k$  : ボルツマン定数

$C$  および  $Q$  の値を Table 6.5 に示す。

ここでも、時効温度が高くなるほど  $a$  の値は小さくなっており、従って変動係数も小さくなる傾向が認められている。温度が高くなるに従い組織の均質化は進む傾向にあり、測定誤差は小さくなるものと考えられる。



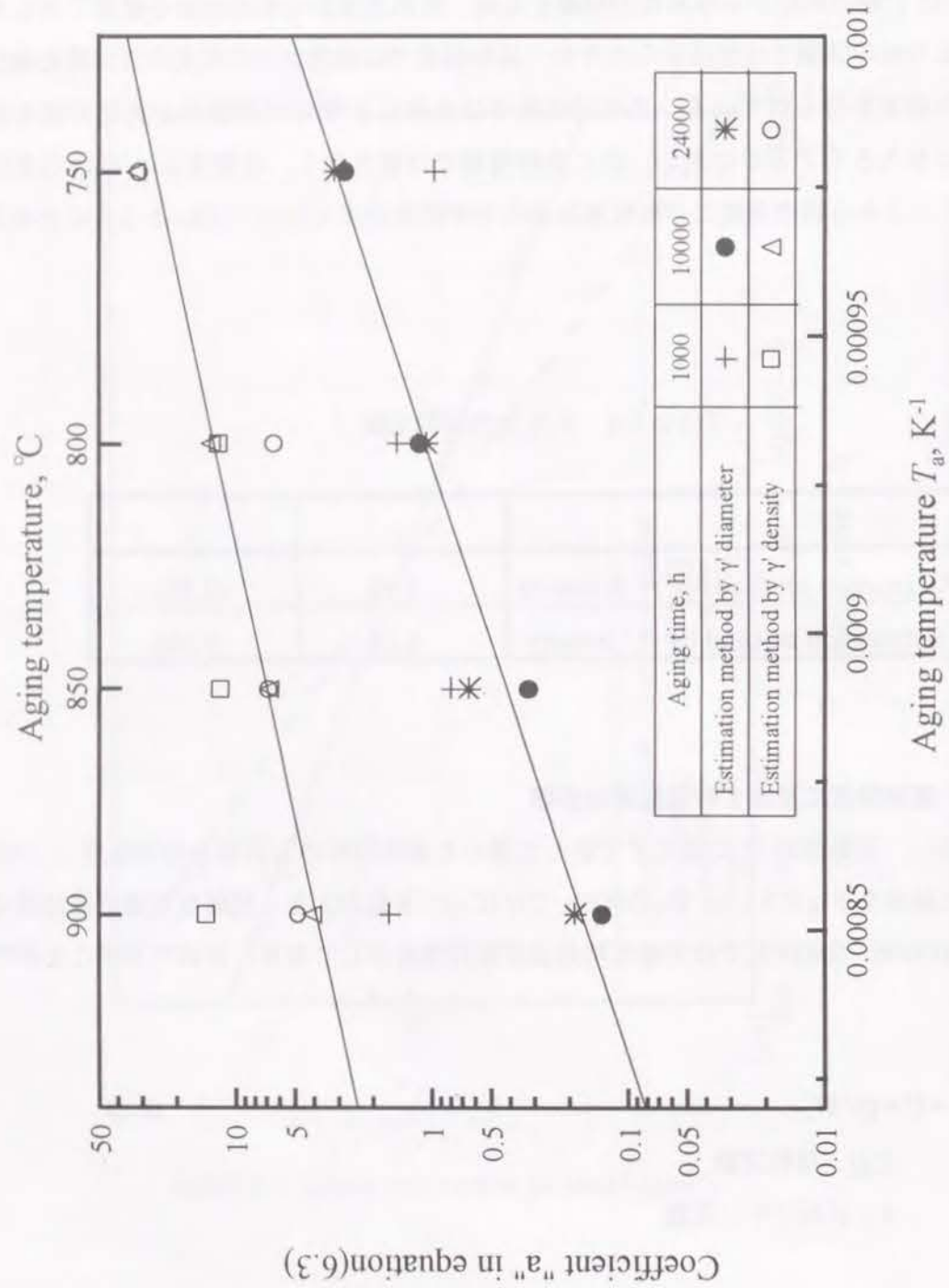


Fig.6.6 時効温度と組織から求めた推定時効温度の変動係数の経時変化式の係数に及ぼす時効温度の影響

Table 6.5 式(6.4)の材料定数

	C	Q (J)
Estimation method by $\gamma'$ diameter	-21.4	3.19X10 <sup>-19</sup>
Estimation method by $\gamma'$ density	-11.4	2.07X10 <sup>-19</sup>

(6.3), (6.4)式より, 変動係数  $C_v$  は時効時間  $t$  および時効温度  $T_a$  の関数として

$$C_v = \exp(C + Q / kT_a) \cdot t^b \quad (6.5)$$

で与えられる。これより組織変化の観察結果にもとづいてメタル温度を推測した場合の温度幅は以下に示す式で表すことができる。

$$T_{\max.} = (1 + C_v) \cdot T_a \quad (6.6)$$

$$T_{\min.} = (1 - C_v) \cdot T_a \quad (6.7)$$

今回調査に供した約 20000h 運転翼の場合, 仮に翼のメタル温度が 850°C とすると粒径あるいは析出密度のいずれの手法を用いても,  $T_{\max.} = 859^\circ\text{C}$ ,  $T_{\min.} = 841^\circ\text{C}$  である。推定値は最大で  $\pm 9^\circ\text{C}$  の誤差範囲内に納まることから, これらの手法により組織から求めた温度は特に高温長時間側で適用した場合かなり狭い推定範囲が得られるものと考えてよい。

## 6.4 実機翼への応用

### 6.4.1 実験方法

約 20000h 実機運転に供したガスタービン初段動翼の翼有効部長の 59% スパンでの組織を遠心応力方向に平行な断面で観察した。なお, ここで用いた成長速度式には未使用状態の組織情報が必要なことから, 未使用翼も運転翼と同一の部位から試験片を採取し観察を行った。供試翼の材質は, 時効試験に供した材料と同一の IN738LC 材である。

組織観察は, 3章と同様マーブル試薬でエッチングした後, 2段レプリカ法を用い透過電子顕微鏡にて, 特に本材料の主強化相である  $\gamma'$  相  $[\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})]$  に着目し組織観察を行うと共に, 画像処理装置を用いてその粒径および個数を計測した。



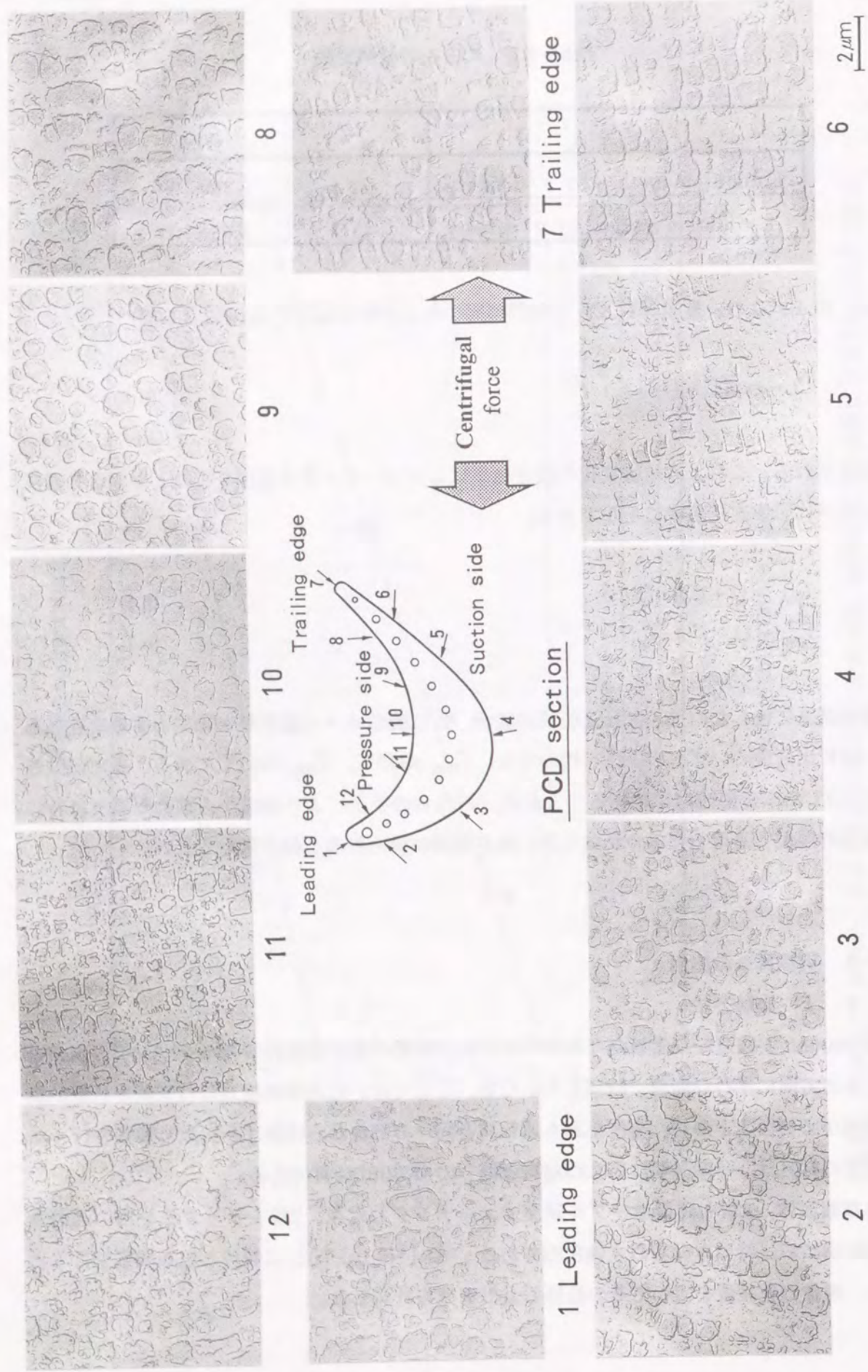


Fig.6.7 新翼の翼部59%スパンの翼表層部の $\gamma$ 相の分布

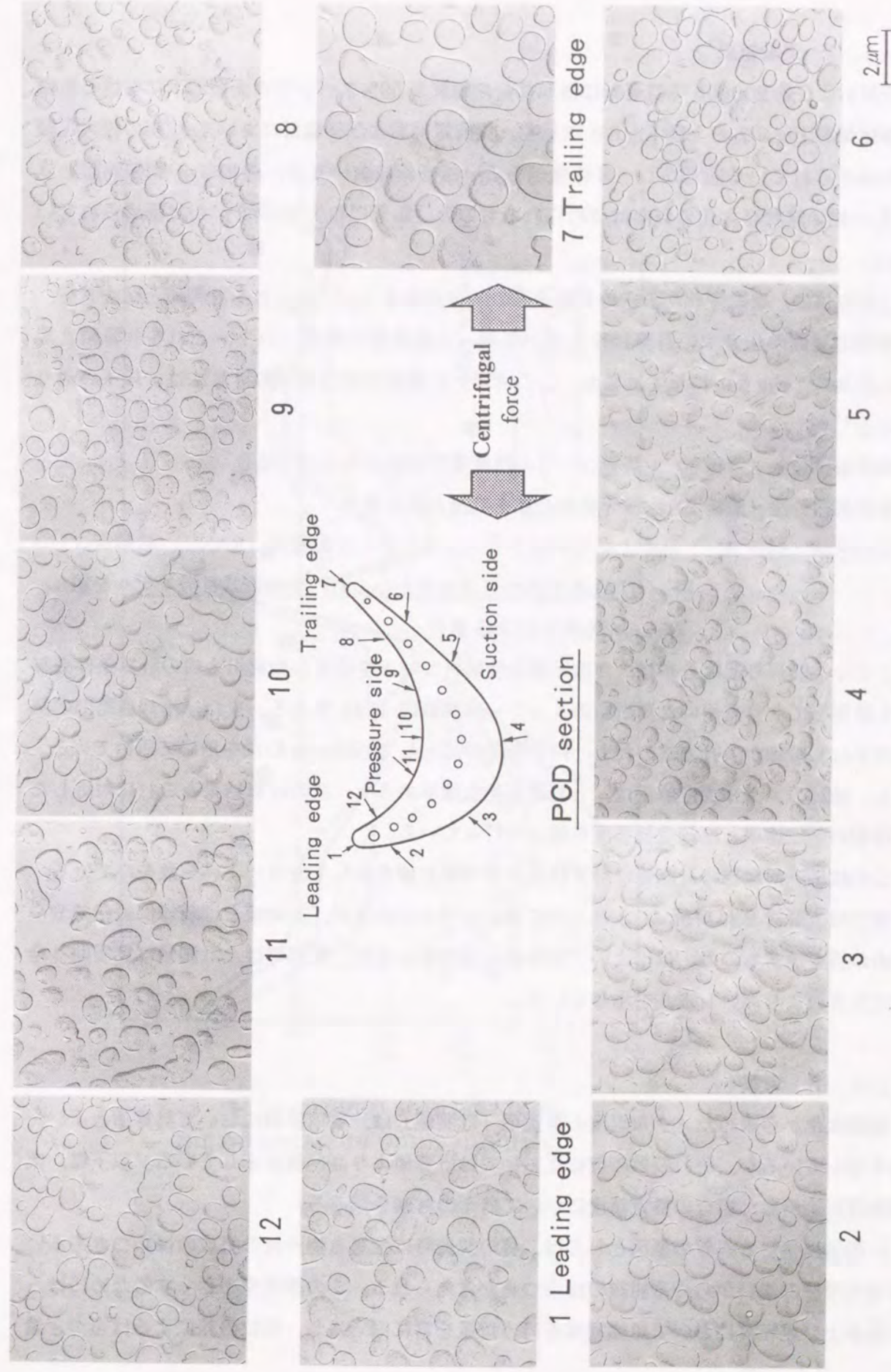


Fig.6.8 約20000h実機運転に供した翼の翼部59%スパンの翼表層部の $\gamma$ 相の分布



## 6. 4. 2 実験結果

新翼および約 20000h 実機運転に供した初段動翼の 59% スパンでの表層部下における組織観察結果を Fig.6.7 および Fig.6.8 に示す。翼前縁部および後縁部において  $\gamma'$  相の粗大化傾向が認められている。しかし、翼部腹側あるいは背側においては、微細な  $\gamma'$  相の固溶と立方状  $\gamma'$  相の球状粗大化の傾向は認められるものの、顕著に粗大化した  $\gamma'$  相は認められていない。

この部位の、組織変化から求めた翼表面のメタル温度（以下、これを計測値と記す）を、3 種類の翼面熱伝達率の計算結果を用いて行った温度解析結果（以下、これを計算値と記す）と共に、Fig.6.9 に示す。なお、ここで用いた翼面の熱伝達率の計算法は、以下の通りである<sup>2), 3)</sup>。

境界層積分法（解析 1）：解析コードの乱流遷移判定にもとづく場合

境界層積分法（解析 2）：境界層の全域を乱流とする場合

RANS 法（解析 3）：レイノルズ平均ナビエ・ストローク方程式（RANS）の解析コード（STAN5 をベースコードとしこれに 2 方程式乱流モデルを組み込んだもの）による場合

ここで、翼周り速度分布は、2 次元非粘性解析コードを使用し動翼出入口の計算条件を与えて計算しており、用いた翼断面のメッシュ分割数は 1642 である。また、冷却通路部の熱伝達率は、冷却が多孔方式のため、円管乱流の式として Colburn の式を用いて求めている。なお、動翼のメタル温度解析は、上記翼面熱伝達率の 3 ケースの計算結果とこれに対応した冷却側の熱伝達率と冷却空気温度を用いて行っている。

この結果、前縁部の計測値は計算結果とほぼ同じ値を示しており、よい一致をみている。背側では、解析 2 は解析 1, 3 と比べて高いレベルにあるが、計測値とは前縁部近傍でやや低めの値を示すものの、ほぼよい一致を示している。また、腹側では、計測値は翼周回り全体で計算値より高いレベルを示している。

## 6. 4. 3 考察

組織変化から求めたメタル温度の推定値（計測値）は、翼前縁部において計算値とよい一致を示しているが、それ以外の部位においては計算値より高い値を示している。以下に、実機動翼に適用した場合の推定精度について若干の考察を試みる。

計測値に生じる誤差の要因としては、翼の製造時に生じる場所毎の組成のばらつきあるいは温度履歴の違いからくる組織のばらつきが考えられる。この誤差を小さくするためには、新翼および運転翼において組織観察を行う位置を常に同一にし、部位の差によるばらつき量

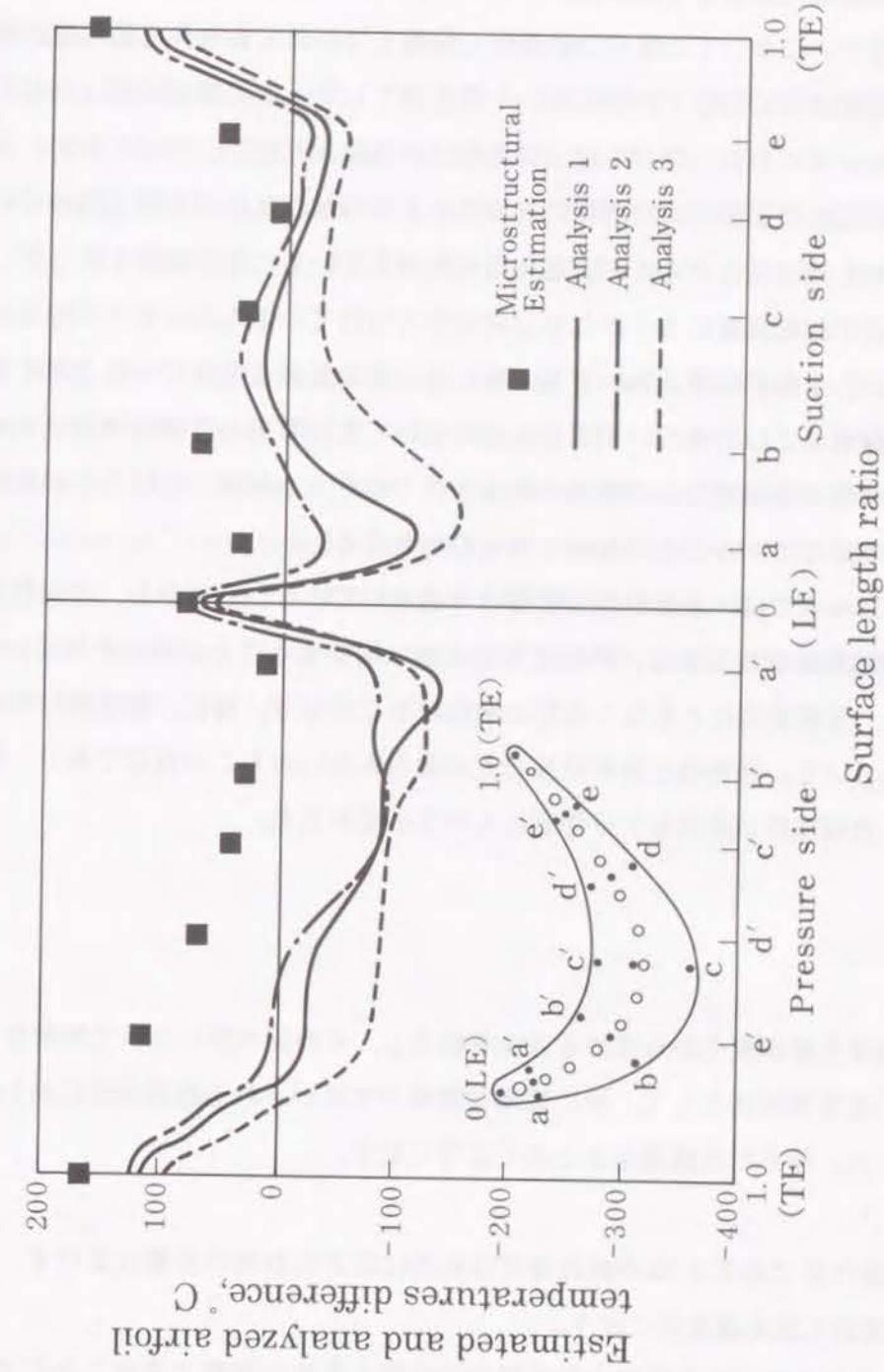


Fig.6.9 実機運転翼の組織変化から求めた翼表面のメタル温度分布 (59% スパン)



をできる限り抑えることである。

次に、ここで用いた解析（計算値）の精度について検討する。翼前縁部の熱伝達率の解析は、両コードとも単純な円柱として取り扱われている。このため、前縁部の主流乱れによる熱伝達率の促進の度合いについては多くの研究から経験上つかめており、その精度は高い。組織から求めた推定値はこの部位で非常によい一致を得ており、その推定精度はかなり高いと考えられる。これ以外の部位に関しては、計算値は計測値より低いレベルにある。タービン動翼はこの主流の乱れの影響と共に静翼の後流による規則的な乱れの影響も受けている。静翼後流による乱れも熱伝達に何らかの促進作用を及ぼしていることが推測されるが、この影響については、近年回転試験によりかなりの研究がなされているもののまだ不明な点は多く、その精度は低い。本解析結果においても、特に強くその影響を受けていると考えられる翼中央まではその腹側および背側のいずれの表面においても計算値と計測値の差は大きくでている。これは計測値の組織推定法に問題があるものでなく、本解析におけるこの後流の影響に対する検討が不足していることに起因するものと考えられる。

また、この解析コードでは、表面粗度の影響は考慮されていない。しかし、表面粗度で定義される特性値が臨界値を越えると、熱伝達率が大幅に増加することが報告されている<sup>4)</sup>・<sup>5)</sup>・<sup>6)</sup>。本翼でも、長期使用にともなう粗度の増加が生じており、特に、翼腹側において最も大きく認められている。計測値と解析結果の差が最も大きいのもこの部位であり、解析するにあたっては、表面粗度の変化も十分考慮に入れる必要がある。

## 6. 5 小括

実機のメタル温度を組織変化から求める方法を提案し、その妥当性について検討を行った。また、高温機器の温度測定法として、特に複雑な環境下で用いられる機器部材に対し有効であることを検証した。得られた成果をまとめて以下に記す。

- 1) IN738LC の主強化相である  $\gamma'$  相の成長速度は粒径は応力の負荷の影響は受けず、無負荷状態において求めた成長速度式に従う。
- 2)  $\gamma'$  相の変化から求めたメタル温度の推定精度は時間と温度の関数で表すことができ、メタル温度が高いほど、また時間が長いほどその推定精度は高くなる傾向を示す。
- 3) 実機運転に供した部材に対し適用し解析結果との比較を行った結果、解析精度が最も高い部位（たとえば動翼前縁部）で良い一致が得られており、実機にも十分適用することが可能である。

## 参考文献

- 1) 山脇栄道, 真家孝, “1600°C級航空エンジン用冷却タービン翼の研究” 第21回定期講演会講演論文集, 日本ガスタービン学会(1993), pp.81-88
- 2) D.Biswas, 福山佳孝, 荒木達雄, “改良型  $k-\epsilon$  乱流モデルを使用した遷移境界層の数値解析,” 日本ガスタービン学会誌, Vol.20 No.77(1992), pp.68-75.
- 3) D.Biswas, 福山佳孝, 荒木達雄, “改良型  $k-\epsilon$  乱流モデルを使用した遷移境界層の数値解析(第二報: 実用問題への適用性の検討)”, 日本ガスタービン学会誌, Vol.20 No.78(1992), pp.25-31.
- 4) M.F.Blair, "An Experimental Study of Heat Transfer in a Large-Scale Turbine Rotor Passage", ASME Paper 92-GT-195(1992), pp.1-15.
- 5) M.H.Hosni, H.W.Coleman and R.P.Taylor, "Heat Transfer Measurements and Calculations in Transitionally Rough Flow", ASME Paper 90-GT-53(1990), pp.1-9.
- 6) R.P.Taylor, J.K.Taylor, M.H.Hosni and H.W.Coleman, "Heat Transfer in the Turbulent Boundary Layer with a Step Change in Surface Roughness", ASME Paper 91-GT-266(1991), pp.1-8.



## 7. 総括

発電用ガスタービンに関して、過酷な環境下で信頼性を維持しつつ、かつ定検工期の短縮、定検間隔の延伸あるいは機器寿命の延伸等によるメンテナンスコストの低減を計るために、高温部材の寿命診断技術開発に向けられた要求はますます強くなる傾向にある。fail safe 的な用いられ方をするガスタービンにおいては、高い寿命推定精度が要求されることから、実機の現象を正確に把握し、個々の機器の劣化・損傷形態に合致した予測技術の開発が必要であり、これにもとづく要素技術研究が求められる。

本研究では、ガスタービン高温部品の中でも、特に実機環境下における材料劣化がその寿命決定の主因子と考えられる燃焼器トランジションピースと動翼を対象として、実機の損傷形態を解明すると共に、その劣化プロセスを人工劣化材を用いて再現し、材料劣化の評価技術の開発および新しい評価手法の提案を行った。

以下に本論文の各章で得られた成果をまとめて結論とする。

まず、第1章「緒論」では、本研究の背景として経年火力発電を対象に研究されている寿命診断技術をレビューし、その推定精度向上策として対象機器の部品・部位毎に劣化・損傷のメカニズムおよび寿命の定義の明確化と最適手法による予測技術の開発を、また、実機の複雑な現象に対処する手法として、定検毎の情報をもとに予測プログラムの入力に補正を加えることにより精度を向上させる考え方を提案した。また、ガスタービンを対象とし、その保守管理方法と構造を概説すると共に、本研究の対象部品であるトランジションピースおよび初段動翼に用いられている材料に関する過去の研究の現状について述べ、本研究の必要性および目的を述べた。

第2章「トランジションピースの材料劣化」では、実機で生じている劣化・損傷状況を定検毎に行った非破壊調査をもとに明らかにすると共に、トランジションピースに用いられている代表的な材料であるNi基合金 Hastelloy X を用い、実機運転時の熱履歴による時効現象を明らかにした。Hastelloy X は、固溶強化型合金であり、未時効時は未固溶の炭化物である  $M_6C$  を除いてはほとんど析出物は認められない。しかし、時効と共に、あるいは運転と共に粒界および粒内に  $M_{12}C$  あるいは  $M_{23}C_6$  の炭化物と金属間化合物  $\mu$  相が析出し、その  $\mu$  相の割合は、時効時間とともに、あるいは温度が高くなるに従い増すことを明らかにした。

この析出の常温引張強さ・耐力・硬さへの影響については、それらの変化が  $\mu$  相の粒子間距離の逆数で整理できることを明かにし、Orowan の by-pass 機構にもとづく評価式を提案



した。

また、クリープ強度に対しては、粒内析出物の増加により固溶強化元素の固溶量の低下を招き劣化するが、析出相が結晶粒界を覆う割合が高くなるとクリープ強度の低下を抑えることを実験的に示し、新しい強化機構を実験的に確認すると共に、組織から強度を予測する評価式を提案した。

また、クリープ強度の低下のメカニズムに関しても、 $\mu$ 相の析出量と相関関係があること、つまり $\mu$ 相中に含まれる Mo の析出によるマトリックス中の固溶強化元素の低下に起因することを解明した。

第 3 章「動翼の材料劣化」では、実機動翼において生じている劣化・損傷形態を実機運転に供した初段動翼の破壊調査をもとに明らかにした。ここでは、コーティング層と基材の 2 つの寿命を考慮する必要性を述べると共に、寿命評価を行う上における考え方を明らかにした。この評価にもとづき、代表的な動翼材である Ni 基合金 IN738LC に関し、人工劣化材を用いて実機運転時の熱履歴による過時効現象を明らかとした。まず、主強化相である  $\gamma'$  相の成長に関して、粒径は時間の 1/3 乗に比例し大きくなり、析出密度は -1 乗に比例し減少する関係が、その製品寿命に相当する数万時間のオーダまで適用できることを明らかにした。また、この  $\gamma'$  相と強度との相関については、常温の強度は転位が  $\gamma'$  相の周りに転位ループを残して by-pass する機構にもとづくことを、また、クリープ強度は転位がこの集積した転位ループのバックストレスにより上昇運動を起こす過程が律速とするモデルで説明できることを、850°C で 245MPa と 295MPa のクリープ試験の結果から解明し、その評価式を提案した。

また、析出相として、 $M_6C$  あるいは  $M_{23}C_6$  の炭化物が針状あるいは板状に析出し、延性および 850°C におけるクリープ破断強度を低下させること、750 ~ 850°C にその優先析出温度域があることを明らかにした。

第 4 章「動翼コーティング層の劣化」では動翼の耐食寿命を支配するコーティング層の劣化現象を解明し、それをシミュレートする方法を提案した。ここでは、実機運転に供した Pt-Al コーティング翼を調査した結果にもとづき、コーティング層中の Al が基材に拡散し、Al リッチな板状の劣化相が形成されることを明かにし、この劣化相をブリーチングと称してコーティング層の劣化を示す指標とすることを提案した。このブリーチングの形成については、Al クラスターの拡散モデルを用いたモンテカルロシミュレーションにより実機の現象を再現するとともに、このシミュレーションを用いて逆解析的に実機現象の解析を試みた。その結果、形成密度は時間に線形に増加すること、冷却翼は無冷却翼に比較しその形成のピークを示す温度が高温側に移行し、かつ形成量も大きくなること、また、その形態に方位

依存性があることを明らかとした。

第 5 章「動翼材 IN738LC クリープ劣化・損傷材の回復挙動」では、リコーティングを施し、再度実機運転に供する場合の、リコーティング後に施す溶体化時効の熱処理がクリープ強度および寿命に及ぼす影響を明らかにした。ここでは、クリープ中断材あるいは破断材に通常の溶体化時効の熱処理を施し、そのクリープ挙動および組織に及ぼす影響について検討を行った。この結果、本熱処理では  $\gamma'$  相の完全固溶および再析出が図れないこと、このため組織は完全には元に戻らず、クリープ破断強度の完全な回復は得られないことが明らかとなった。しかし、最小クリープ速度および第 3 次クリープ開始時期は、クリープ予歪の量に関わらず変化が認められず、機器寿命としては新材と同等に考えられることを明らかにした。

第 6 章「実機部品への劣化現象解析の応用（組織変化にもとづく実機メタル温度推定）」では、実機の温度計測あるいは解析が難しい動翼のメタル温度を  $\gamma'$  相の成長則を用いて推定する新しい方法を提案し、本方法による温度の推定精度は長時間側および高温側で高くなることを明らかにした。実機運転時に受ける応力の影響については、クリープ中断材あるいは破断材を用いて検討を行い、ラフト現象が生じるほどの応力が負荷された状態でも、第 3 章にて求めた成長則に従うこと、実機翼においてはラフト組織は生じていないことを明らかにした。また、実機翼に適用し求めた温度分布を、汎用解析プログラムを用いて解析した結果と比較し、実用上十分な精度で推定できることを確認すると共に、汎用解析コードにおける、熱伝達率の値に関する問題点を明確にした。

以上、ガスタービンの寿命評価技術について、燃焼器トランジションピースおよび動翼の実機劣化現象および材料劣化機構の解明とその劣化評価技術の研究を行った。ここで常に心がけたことは、実機の定検時に簡易的に評価することが可能であること、加えてこれまで常に定性的な判断材料としてしか認められていなかった金属組織の変化を設計基準に沿った判断ができるレベルまで変換することである。このため、組織観察に関してはレプリカ法を用いた間接的な評価手法に終始し、強度あるいは寿命を常に組織の観点から定量的にとらえる検討を進め、各々の評価技術を開発することができた。これまでの研究では組織を機器寿命の評価基準として用いる検討は多々なされてきたが、設計基準と関係づけるまでにはいならず、設計側からの判定を裏付ける補助データとしての域を越えていない。

ガスタービンのベースロード的な用いられ方はまだその歴史を始めたばかりの状態である。今後更に運転時間を伸ばすことにより種々異なる現象がでてくることも考えられ、本研究も多々ある現象の一端を解明したにすぎないかもしれない。しかし、研究の基調は実現象をで



きる限り正確に把握することであり、その限りにおいて本研究の貢献するところは大きいものと確信する。

## 関連発表文献

### 第2章

- 1) Y.Yoshioka, D.Saito, K.Fukuda, K.Fujiyama, N.Okabe, Y.Aburatani, "Evaluation of Metallurgical Degradation on Gas Turbine Components", ICM6, Vol.2(1991), pp.67-72.
- 2) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, 中村新一, "ガスタービン燃焼器用材料 Hastelloy X の析出形態、機械的性質に及ぼす長時間時効の影響", 鉄と鋼, Vol.79(1993), pp.77-82.
- 3) Y.Yoshioka, D.Saito, K.Fujiyama, N.Okabe, " Material Degradation Assessment on Gas Turbine Combustion Transition Piece of Hastelloy X with Metallurgical Analysis ",ICOPE'93, Vol.2(1993), pp.237-241.
- 4) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, "Ni 基合金 Hastelloy X のクリープ強度に及ぼす組織変化および応力の影響", 材料, Vol.43, No.484(1994)
- 5) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, "Hastelloy X のクリープ特性に及ぼす析出形態の変化の影響", 鉄と鋼, Vol.80(1994), pp.55-60.
- 6) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, "ガスタービン燃焼器トランジションピースの劣化・損傷予測法の検討", 日本ガスタービン学会誌に投稿中.

### 第3章

- 1) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, "Ni 基鋳造合金 IN738LC の組織, 機械的性質に及ぼす長時間時効の影響", 学振耐熱金属材料 123 委員会研究報告, Vol.33(1992), pp.207-216.
- 2) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, 中村新一, "鋳造 Ni 基超合金 IN738LC のクリープ特性に及ぼす組織変化の影響", 学振耐熱金属材料 123 委員会研究報告, Vol.33(1992), pp.335-341.
- 3) Y.Yoshioka, D.Saito, K.Fujiyama, N.Okabe, " Effect of Material Degradation on Mechanical Properties of Cast Ni-Base Superalloy IN738LC", Advanced Materials and Coatings for Combustion Turbines, ASM(1994),pp.53-58.
- 4) 岡部永年, 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 藤山一成, "Ni 基超合金 IN738LC の機械的性質に及ぼす材料劣化の影響", 日本ガスタービン学会誌, Vol.22(1994), pp.63-68.



#### 第4章

- 1) 吉岡洋明, 齊藤大蔵, 村上格, 藤山一成, 岡部永年, “ガスタービン動翼コーティング層の劣化特性調査に基づく寿命評価”, 材料, Vol.41(1992), pp.1724-1728.
- 2) 吉岡洋明, 村上格, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, “ガスタービン動翼コーティング層の劣化のシミュレーション解析”, 材料, Vol.43(1994), pp.47-52.

#### 第5章

- 1) 吉岡洋明, 石井龍一, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡部永年, “鑄造 Ni 基超合金 IN738LC のクリープ損傷に伴う組織変化および再生熱処理の効果”, 学振耐熱金属材料 123 委員会研究報告, Vol.34, No.1(1993), pp.53-60.

#### 第6章

- 1) 吉岡洋明, 岡部永年, 齊藤大蔵, 藤山一成, 岡村隆成, “高温機器部材の組織変化に基づく運転温度推定法の検討”, 材料に投稿中

## 謝 辞

本論文の作成にあたり格別のご指導, ご鞭撻を賜った京都大学工学研究科教授大谷隆一博士に厚く感謝の意を表します。

また, 論文審査にあたり工学研究科教授井上達雄博士, 同研究科教授山口正治博士より貴重なご助言とご示唆をいただきました。あわせて厚く御礼申し上げます。

本研究は株式会社東芝 重電技術研究所において, ガスタービン寿命診断技術開発の一環として行われたものである。本研究所所長柳父悟博士, 同技監柏谷英夫氏、金属材料・強度技術開発部部長村上俊明博士, 金属材料応用技術担当課長山田政之博士, 材料開発担当課長伊藤義康博士には, 本論文作成の機会を与えていただくと共に多くのご援助をいただきました。厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたりの指導者として、また共同研究者として終始寝食を惜しまずご指導・ご助言を賜りました同研究所金属材料・強度技術開発部主幹岡部永年博士, 共同研究者としてご協力いただいた同部研究開発担当齊藤大蔵氏, 材料強度技術担当主査藤山一成氏, 同担当村上格氏, 金属材料応用技術担当石井龍一氏, また本研究の発足および立ち上げにあたりご尽力をいただいた火力統括部部長坂本鉄三氏に厚く御礼申し上げます。