

〈一般研究課題〉 環境負荷低減を目指した高効率発電
プラント用耐熱合金の合理的設計
助成研究者 名古屋大学 村田 純教



環境負荷低減を目指した高効率発電プラント用 耐熱合金の合理的設計

村田 純教
(名古屋大学)

Reasonable design of heat resistant alloys for the use of power plants aimed at reduction of environmental burdens

Yoshinori Murata
(Nagoya University)

Abstract:

In order to decrease carbon-dioxide emission, it is important for increasing the efficiency of fossil power plants. Advanced nickel-based superalloys make it possible to increase the efficiency due to their excellent heat-resistant performance. Nickel based superalloys compose of two phases, i.e., gamma-prime (γ') phase as the strengthening phase and gamma (γ) phase as the matrix. The gamma-prime phase changes its shape from cubic to plate (rafted structure) in-service period of the superalloys in power plants. This rafting phenomenon is essentially related to the anisotropic relaxation of the lattice misfit between the γ and γ' phases due to the creep strain under the external stress. In this study, in order to simulate comprehensively from the formation to collapse processes of the rafted structure by the phase-field method, a new idea that the anisotropy increases with simulation time is employed in the calculation of the elastic strain energy in alloy. This idea corresponds to the phenomenon that creep strain increases with creep time. The results obtained in this study are in good agreement with the microstructural change observed in practical Ni-based alloys and give a useful guide to design the superalloys.

1. はじめに

先進の火力発電プラントではガスタービンを用いた複合発電システムが採用され、熱効率の向上が図られている。この熱効率はガスタービンに用いられる耐熱合金の性能（耐熱性）に大きく依存する。この耐熱性の観点から、ガスタービンの最も過酷な環境に曝される部分では、高温強度、高温耐食性、靱性など総合的な性能によりニッケル基超合金が用いられており、さらなる性能向上が求められている。ニッケル基超合金はニッケル固溶体である γ 相中に Ni_3Al 型の金属間化合物である γ' 相を析出させることにより強化されている。時効熱処理によって形成される立方体状の γ' 相はクリープ初期に板状のいわゆるラフト構造を形成し、そこで形成される γ/γ' 相界面によって転位の運動が妨げられることで優れた高温強度を示すと考えられている^{1,2)}。高温・低応力条件では、このラフト構造はクリープ最終段階で崩壊し、大きく波打った形状へと変化することが知られており³⁾、クリープ強度の保持にはラフト構造の安定性が重要であると考えられる。

ラフト構造の形成および崩壊のメカニズムについては、応力によってわずかなクリープ歪を与えるとその後の応力除去の時効でラフト構造を形成するという実験事実が報告されていることから^{4,7)}、弾塑性論に基づく理解がなされている^{8,9)}。市坪らは、弾性歪エネルギー計算により、クリープ転位によって γ と γ' 相の格子定数ミスフィットが異方的に緩和されることがラフト構造形成に結びつくとしている⁸⁾。またRatelらは、 γ 相の塑性歪を考慮したエネルギー解析によって、 γ' 相の安定な形状・結晶方位が実験結果と一致することを示している⁹⁾。

Ni-Al系における微細組織形成過程については、近年Phase-field法を用いたモデル化が試みられている¹⁰⁻¹²⁾。Phase-field法とは、異相界面において連続的に変化するいわゆるPhase-field変数を用いて対象とする組織を記述し、Phase-field変数の時間および空間発展を系の全自由エネルギーをもとに数値解析することで組織変化をシミュレートする手法である。Ni-Al系におけるこれまでの報告は、時効熱処理による γ' 相の立方体形状形成過程についてのものが多く¹⁰⁻¹²⁾、ラフト構造の形成から崩壊まで一貫したシミュレーションについては報告がない。

本研究では、格子定数ミスフィットの異方性緩和を考慮した弾性歪エネルギー計算をもとに、クリープ変形に対応した一連のラフト現象における微細組織形成過程をPhase-field法によってシミュレートすることにより、ラフトの形成・崩壊の主要因を明らかにして、合理的な合金設計指針を得ることを目的とした。

2. 計算手法

ニッケル基超合金の組織として($\gamma + \gamma'$)二相組織を計算対象とした。 γ 相はfcc構造の不規則固溶体相、 γ' 相は $L1_2$ 構造を有する規則相である。組織を記述する秩序変数として、 γ' 相の局所的な体積分率 $f(\mathbf{r}, t)$ 、および γ' 相の規則化に起因する四つのバリエーションを記述する秩序変数 $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ ($i=1,2,3,4$)を採用した。これら秩序変数は位置 \mathbf{r} および時間 t の関数である。秩序変数の時間発展は、

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = MV^2 \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta f(\mathbf{r}, t)}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta \phi_i(\mathbf{r}, t)} \quad (i=1,2,3,4), \quad (2)$$

にて与えられる。 M と L はそれぞれ、拡散の易動度および秩序変数 $\phi_i(\mathbf{r},t)$ の緩和係数であり、本計算では温度のみの関数と仮定する。 G_{sys} は系の全自由エネルギーで、化学的自由エネルギー G_{chem} 、勾配エネルギー E_{grad} および弾性歪エネルギー E_{str} の総和として

$$G_{sys} = \int [G_{chem}(\mathbf{r},t) + E_{grad}(\mathbf{r},t) + E_{str}(\mathbf{r},t)] d\mathbf{r}, \quad (3)$$

にて与えられる。

本計算では、 γ 相と γ' 相の化学的自由エネルギーを、それぞれ、

$$G_{chem}^\gamma(f,T) = \frac{1}{2} W_1(T) f^2, \quad G_{chem}^{\gamma'}(f,T) = \frac{1}{2} W_2(T) (1-f)^2, \quad (4)$$

とし、 $(\gamma + \gamma')$ 二相組織の相分離を記述する化学的自由エネルギーを、

$$G_{chem} = G_{chem}^\gamma(f_m, T) \{1 - h(\phi_i)\} + G_{chem}^{\gamma'}(f_p, T) h(\phi_i) + W_{12}(T) g(\phi_i), \quad (5)$$

とおいた¹²⁾。ここで、 T は絶対温度で、 $W_i(T)$ は温度の関数である。 W_1 と W_2 は熱力学データベースを用いた副格子モデルに基づくGibbsエネルギー計算から決定される係数である。 f_m および f_p は、それぞれ、局所的な界面を構成する母相(γ)と析出相(γ')の体積分率であり、次式に示す平衡接線の関係より決定される¹²⁾。

$$\left(\frac{\partial G_c^\gamma}{\partial f} \right)_{f=f_m} = \left(\frac{\partial G_c^{\gamma'}}{\partial f} \right)_{f=f_p}, \quad (6)$$

$$f = f_m \{1 - h(\phi_i)\} + f_p h(\phi_i)$$

ここで、関数 $h(\phi_i)$ と $g(\phi_i)$ は、

$$h(\phi_i) = \sum_{i=1}^4 [\phi_i^3 (10 - 15\phi_i + 6\phi_i^2)], \quad g(\phi_i) = \sum_{i=1}^4 [\phi_i^2 (1 - \phi_i)^2] + \alpha \sum_{i=1}^4 \sum_{j \neq i}^4 \phi_i^2 \phi_j^2, \quad (7)$$

にて定義される。

勾配エネルギーは秩序変数 $\phi_i(\mathbf{r},t)$ の勾配として

$$E_{grad} = \frac{1}{2} \kappa_\phi \sum_{i=1}^4 (\nabla \phi_i)^2, \quad (8)$$

とする。 κ_ϕ は勾配エネルギー係数である。式(5)中の W_{12} および式(8)中の κ_ϕ は界面エネルギー密度と界面幅により決定される係数である¹²⁾。

γ と γ' 相の格子定数ミスフィットに起因する弾性歪エネルギーはマイクロメカニクスに基づいて以下のように計算される^{13,14)}。

$$E_{str} = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r},t) \varepsilon_{kl}^{el}(\mathbf{r},t), \quad (9)$$

ここで、弾性歪は ε_{ij}^{el} 拘束歪 ε_{ij}^c およびeigen歪 ε_{ij}^0 を用いて

$$\varepsilon_{ij}^{el}(\mathbf{r},t) = \varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r},t) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r},t), \quad (10)$$

と表される。またeigen歪は秩序変数 $\phi_i(\mathbf{r},t)$ を用いて

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^0(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^* h(\phi_i), \quad (11)$$

にて与えられる。ただし $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^*$ は全固有歪である。平衡方程式より弾性歪 $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^{el}(\mathbf{r}, t)$ は

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{r}, t) - \boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^0(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{k}} \left\{ \boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{k}, t) - \boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^0(\mathbf{k}, t) \right\} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2} C_{pqmn} \left\{ k_k k_q \Omega_{pl}(\mathbf{k}) + k_l k_q \Omega_{pk}(\mathbf{k}) \right\} \boldsymbol{\varepsilon}_{mn}^0(\mathbf{k}, t), \quad (12)$$

にて与えられる。 C_{ijkl} は弾性定数であり、ここでは非等方弾性体を想定する。 \mathbf{k} は逆格子空間ベクトルを表しており、 $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{k}, t)$ と $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^0(\mathbf{k}, t)$ はそれぞれ $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^c(\mathbf{k}, t)$ と $\boldsymbol{\varepsilon}_{kl}^0(\mathbf{k}, t)$ のフーリエ変換である。また $\Omega_{kl}^{-1}(\mathbf{k})$ は $\Omega_{kl}^{-1}(\mathbf{k}) = C_{ijkl} k_j k_l$ にて与えられる。

γ と γ' 相の格子定数ミスフィット歪はそれぞれの格子定数 a_γ および $a_{\gamma'}$ を用いて

$$\boldsymbol{\varepsilon}^T = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0 \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_0 = \frac{a_{\gamma'} - a_\gamma}{a_\gamma}, \quad (13)$$

にて表される。本計算では γ 相のクリープ変形を考慮し、[001]方向に引張応力がかかった場合の γ 相の[001]方向のクリープ歪を ε_p とし、この塑性変形によるミスフィット歪を

$$\boldsymbol{\varepsilon}^P = \begin{pmatrix} \varepsilon_p/2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_p/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\varepsilon_p \end{pmatrix}, \quad (14)$$

にて表す⁹⁾。したがって全固有歪は $\boldsymbol{\varepsilon}^T$ と $\boldsymbol{\varepsilon}^P$ の和として

$$\boldsymbol{\varepsilon}^* = \boldsymbol{\varepsilon}^T + \boldsymbol{\varepsilon}^P, \quad (15)$$

と計算される。

3. 計算結果と考察

3.1 γ' 相組織変化の Phase-field シミュレーション

図1はクリープによって導入される歪を想定した973Kにおける($\gamma + \gamma'$)二相組織形成過程の二次元Phase-fieldシミュレーション結果である。シミュレーションは周期境界条件のもと陽解法により式(1)と(2)を同時に数値解析することによって行った。式(4)中の係数は、Ni-Al二元系の973KにおけるGibbsエネルギー計算をもとに $W_1 = 4.30 \times 10^3 \text{ J/mol}$, $W_2 = 9.00 \times 10^3 \text{ J/mol}$ とした¹⁵⁾。また勾配エネルギー係数として $\kappa_\phi = 8.52 \times 10^{11} \text{ J/m}$ 、弾性歪エネルギー計算において $\varepsilon_0 = -0.01$ 、両相に対して純Niの弾性定数 ($c_{11} = 258.8 \text{ GPa}$, $c_{12} = 150.0 \text{ GPa}$, $c_{44} = 123.5 \text{ GPa}$)¹⁶⁾を用いた。 γ' 相の体積分率は0.5に設定した。図1では黒い部分が γ 相、白い部分が γ' 相を表しており、上下左右方向が $\langle 001 \rangle$ 方向に対応している。また時間はシミュレーションにおけるステップ数を表している。

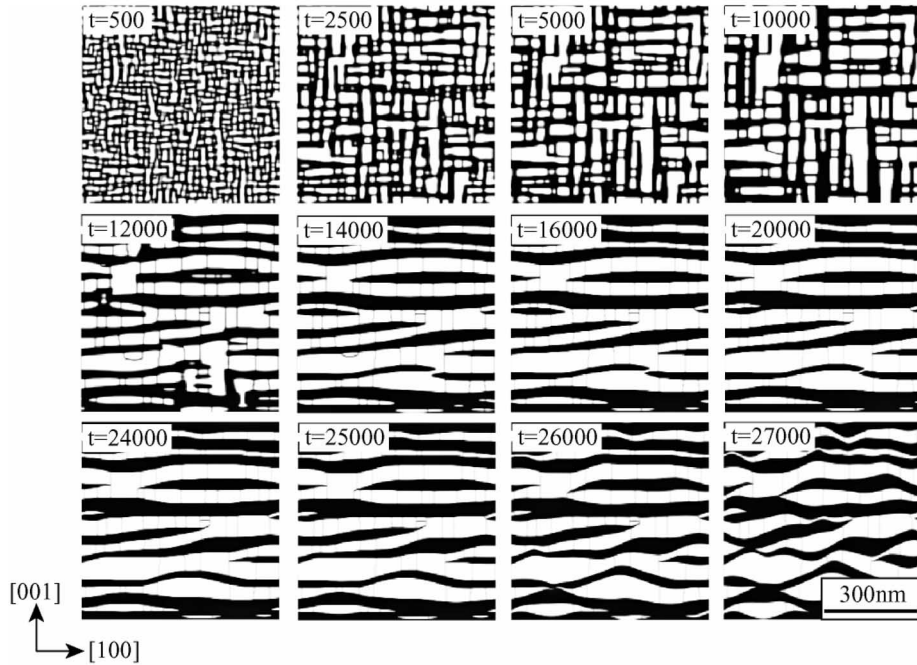


Fig.1 Results on two-dimensional phase-field simulation showing the change of the γ' phase for $f_0=0.5$ at 1273K. Time expressed here are reduced simulation time (black area: γ phase, white area: γ' phase) .

t=10000までは応力のかかっていない単純時効過程を想定したシミュレーションとなっている。 γ' 相が粗大化するとともに、異方性をもつ弾性相互作用により立方体状の γ' 相が $\langle 001 \rangle$ 方向に配列する様子を再現できている。t=10000以降はクリープ過程を想定したシミュレーションであり、[001]方向(図で上下方向)に引張応力がかかった場合にクリープ中にクリープ歪が増加することを想定して、 $d\epsilon_p/dt = 2 \times 10^6$ という一定の割合でクリープ歪を増加させて計算している。このとき全固有歪が立方対称から正方対称へと変化し、(001)ラフト構造を形成する様子が見てとれる。さらにクリープ歪が増大するとt=20000以降は ϵ_{11}^* (= ϵ_{22}^*)の符号が正となり、一旦形成された(001)ラフト構造が時々刻々と変化し、最終的にt=26000~27000の結果が示すように崩壊することが分かる。

図2(a)は発電ガスタービン用材料として開発されたニッケル基超合金(Ni-14.0mol%Cr-10.8%Al-3.8%Co-2.5%W-1.9%Ta-1.5%Ti-0.3%Mo)を1193K、248MPaにおいて1145hのクリープ破断試験を行った後のマイクロ組織を示している³⁾。また図2(b)は今回行ったシミュレーションのt=27000における

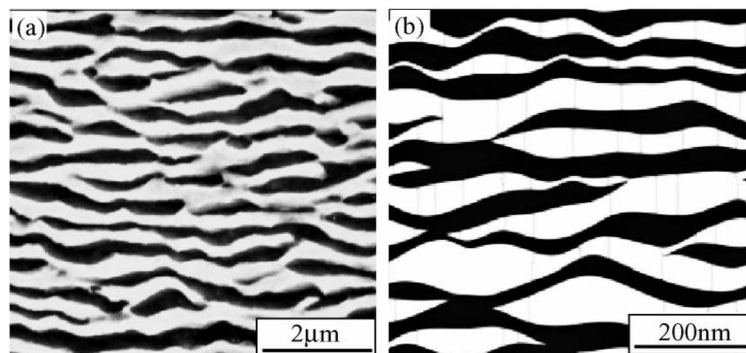


Fig.2 Comparison between the microstructure in a practical nickel-based superalloys, (a), and the simulation result, (b).

る結果である。これらの結果から、本研究におけるシミュレーションは実合金におけるラフト構造形成から崩壊までの組織変化を再現できていると言える。

3.2 クリープにおける γ' 相の安定形状の解析

前節ではクリープ歪が導入されると立方体形状の γ' 相から(001)ラフト構造に変化し、さらなるクリープ歪の導入によって(001)ラフト構造が崩壊してゆく過程がシミュレーション結果として示された。これら一連の現象を2章で述べたクリープ変形を考慮した弾性歪エネルギー計算により考察する。図3は、両相に対して純Niの弾性定数 ($c_{11} = 258.8\text{GPa}$, $c_{12} = 150.0\text{GPa}$, $c_{44} = 123.5\text{GPa}$)¹⁶⁾を用い $a \times a \times c$ 形状の γ' 相の弾性歪エネルギーを $1-c/a$ の関数としてプロットした図である。図では γ 相の[001]方向のクリープ歪 ϵ_p が0 (○)、0.02 (△)、0.04 (□)の三つの場合の結果を示している。ここでは、格子定数ミスフィットを $\epsilon_0 = -0.01$ 、 γ' 相の体積分率を0.5とし、また棒状 γ' 相および板状 γ' 相の軸比 c/a をそれぞれ1.414および0.5としている。

クリープ歪 $\epsilon_p = 0$ の場合、全固有歪は立方対称であり弾性歪エネルギーは γ' 相形状に依らない。しかし、 ϵ_p が徐々に増加するにつれて全固有歪が正方対称へと変化すると、 $\epsilon_p = 0.02$ の場合の結果が示すように、板状 γ' 相の弾性歪エネルギーは棒状 γ' 相のそれより小さくなるのが分かる。このことから、高温・低応力クリープのように組織変化が原子拡散に支配される条件では、 γ' 相がラフト化することによって析出による弾性歪エネルギーが緩和されることになる。

ここで興味深いのは、クリープ変形がさらに進行し、格子定数ミスフィットが緩和される以上のクリープ歪が導入され ϵ_{11}^* ($= \epsilon_{22}^*$)の符号が正になると(本計算の場合 ϵ_p が0.02を超えると)、 γ' 相の安定形状が変化する点である。図4はクリープ歪 ϵ_p と板状 γ' 相($c/a=0.5$)の弾性歪エネルギーの関係を示した図である。クリープ過程でラフト構造が形成されると一旦は弾性歪エネルギーが緩和されるものの、 ϵ_p が0.02を超えると板状 γ' 相の弾性歪エネルギーが増加することが分かる。以上のように、一連のラフト現象が、母相のクリープ歪による γ と γ' 相の格子定数ミスフィットの異方性緩和によることが示された。このような、 γ' 相の立方体形状からラフト構造の形成は必ずしもニッケル基超合

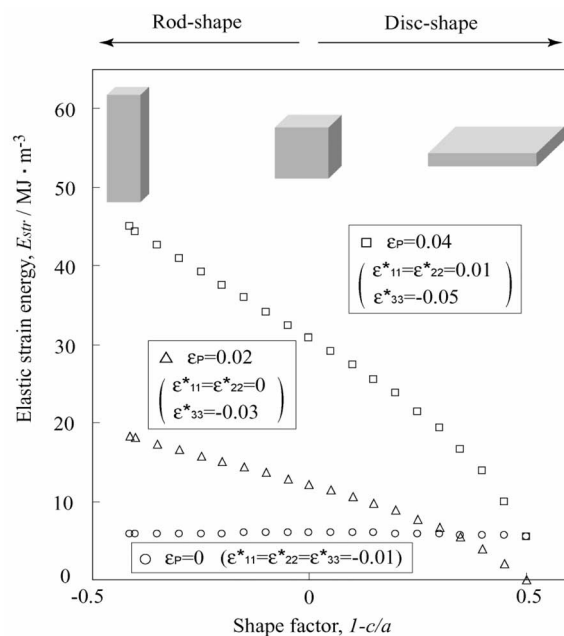


Fig.3 Change in elastic strain energy with the shape change of the γ' phase.

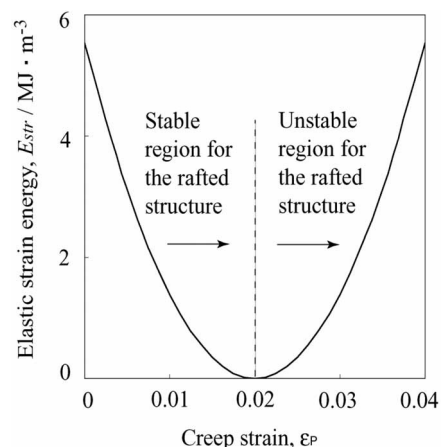


Fig.4 Elastic strain energy in plate-like γ' phase subjected to creep strain.

金のクリープ強度を低下させるものではない。しかしながら、ラフト構造の崩壊（波うち）はニッケル基超合金のクリープ強度を確実に低下させる。したがって、ラフト構造の崩壊を抑制するような格子ミスフィットをもたらす合金元素の選択が、合金設計上重要になる。

4. まとめ

本研究では、Phase-field法によりニッケル基超合金のクリープにともなうラフト構造形成から崩壊まで一貫した組織形成過程のシミュレーションを行った。計算ではクリープ中にクリープ歪が増加することを想定して、クリープ歪を一定の割合で増加させることで γ と γ' 相の格子定数ミスフィットの異方性緩和を考慮した。その結果、[001]引張応力による(001)ラフト構造の形成とその後のラフト構造の崩壊というクリープにおける γ' 相の組織変化を再現できた。ここで得られた結果は、ニッケル基超合金の元素選択に対する重要な指針を与えるものである。

参考文献

- 1) D. D. Pearson, F. D. Lemkey and B. H. Kear: Superalloys 1980, (The Minerals, Metal & Materials Society, 1980) pp. 513-520.
- 2) J. K. Tien and R. P. Gamble: Metall. Trans. 3 (1972) 2157-2162.
- 3) Y. Murata, R. Hashizume, A. Yoshinari, N. Aoki, M. Morinaga and Y. Fukui: Superalloys 2000, (The Minerals, Metal & Materials Society, 2000) pp. 285-294.
- 4) N. Matan, D. C. Cox, C. M. F. Rae and R. C. Reed: Acta Mater. 47 (1999) 2031-2045.
- 5) M. V?ron, Y. Br?chet and F. Louchet: Scr. Mater. 34 (1996) 1883-1886.
- 6) M. V?ron and P. Bastie: Acta Mater. 45 (1997) 3277-3282.
- 7) 三浦信祐, 原田尚輝, 田中太, 李鎮承, 近藤義宏: 材料とプロセス, 15(2002), 540.
- 8) T. Ichitsubo, D. Koumoto, M. Hirao, K. Tanaka, M. Osawa, T. Yokokawa and H. Harada: Acta Mater. 51 (2003) 4033-4044.
- 9) N. Ratel, G. Bruno, P. Bastie and T. Mori: Acta Mater. 54 (2006) 5087-5093.
- 10) V. Vaithyanathan and L. Q. Chen: Acta Mater. 50 (2002) 4061-4073.
- 11) J. Z. Zhu, T. Wang, S. H. Zhou, Z. K. Liu and L. Q. Chen: Acta Mater. 52 (2004) 833-840.
- 12) J. Z. Zhu, T. Wang, A. J. Ardell, S. H. Zhou, Z. K. Liu and L. Q. Chen: Acta Mater. 52 (2004) 2837-2845.
- 13) A. G. Khachaturyan: Theory of structural transformation in solids, (Wiley, New York, 1983).
- 14) T. Mura: Micromechanics of Defects in Solids, 2nd revised ed., (Kluwer Academic, 1991).
- 15) I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas and B. Sundman: J. Alloy. Compd. 247 (1997) 20-30.
- 16) 金属データブック改訂2版, (日本金属学会, 丸善, 1984).