

## 11. 鑄造 Ni 基合金

今回はジェットエンジン及びガスタービンに適用されている Ni 基合金（しばしば Ni 基超合金（Ni based superalloy）と呼ばれる）について述べる。Ni 基合金は鑄造合金（cast alloy）と鍛造合金（wrought alloy）に分類され、適用されるジェットエンジンの部位も異なる。まず、鑄造合金（主に単結晶合金：single-crystal alloy）について述べる。

### 11.1 ジェットエンジン・ガスタービンの原理

GE（ゼネラルエレクトリック）社が開発した GEnx エンジン（図 11.1）は、現在 Boeing（ボーイング）社の中型航空機 B787 の搭載ターボファンエンジンである。また、B747 型機の最新型となる B747-8 の搭載エンジンに選定され、開発が進められている。航空機に搭載するタービンエンジンとラムジェットエンジンを総称してジェットエンジンと呼ばれるが、現在、航空機に搭載されているエンジンのほとんどはタービンエンジンであるため、ジェットエンジン（航空機用）とガスタービン（発電用）は同じ原理である。ジェットエンジンは通常のピストンエンジン同様、吸気（suck）、圧縮（squeeze）、燃焼（bang）、排気（blow）の 4 つの作業を行う。（図 11.2）特にジェットエンジンは、それぞれの過程を同時かつ連続的に行うため、小型・高出力を実現可能である（自動車などのピストンエンジンは、1 つの部屋で 4 つの作業を順番に行う必要があるため、力を生み出す燃焼は 4 回に 1 回である）。

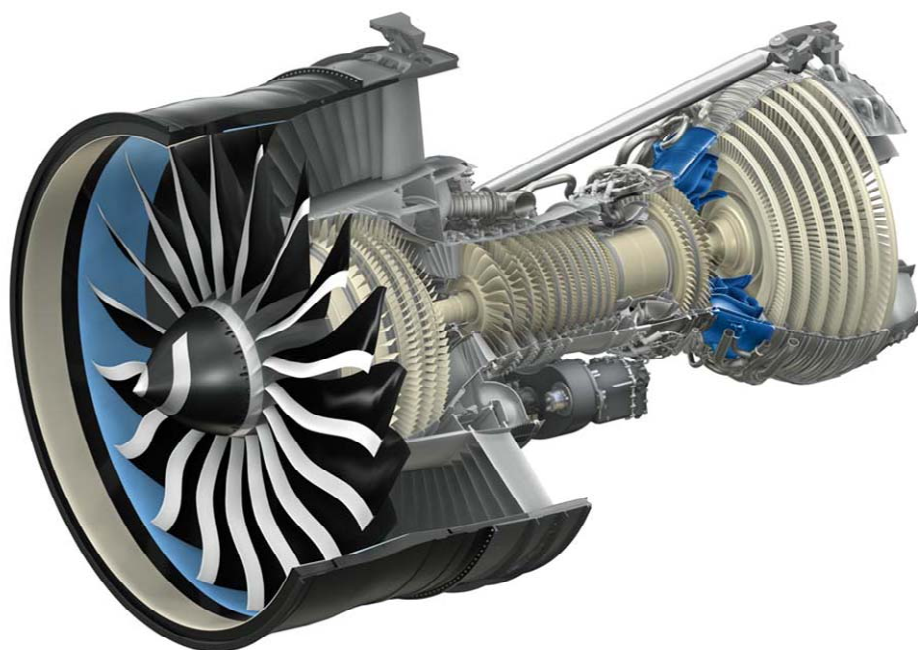


図 11.1 GE 社製のジェットエンジン GEnx の断面図 [2]

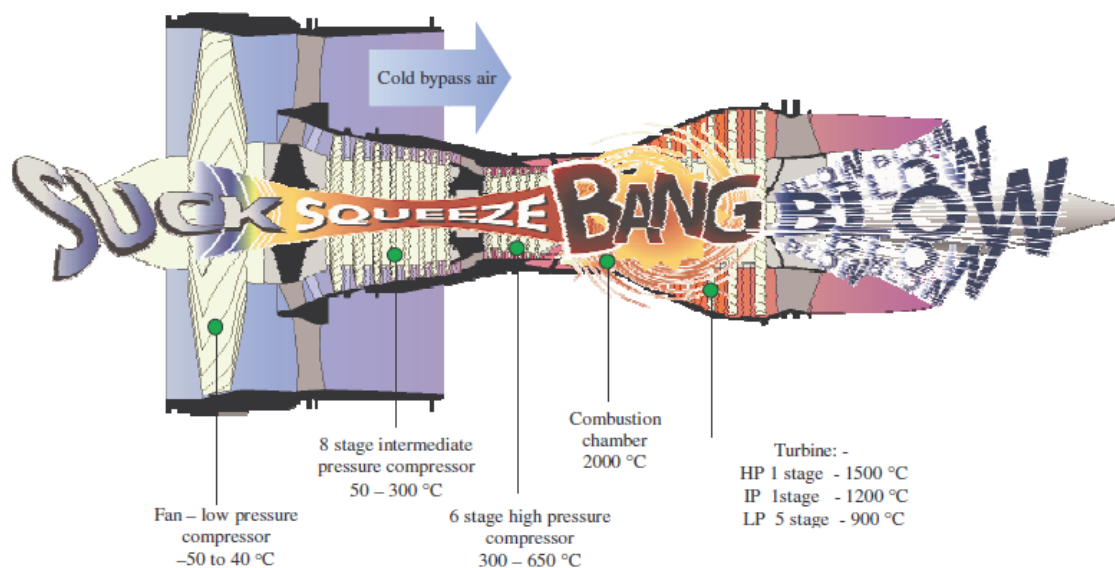


図 11.2 ジェットエンジン・ガスタービンの運転原理 [3]

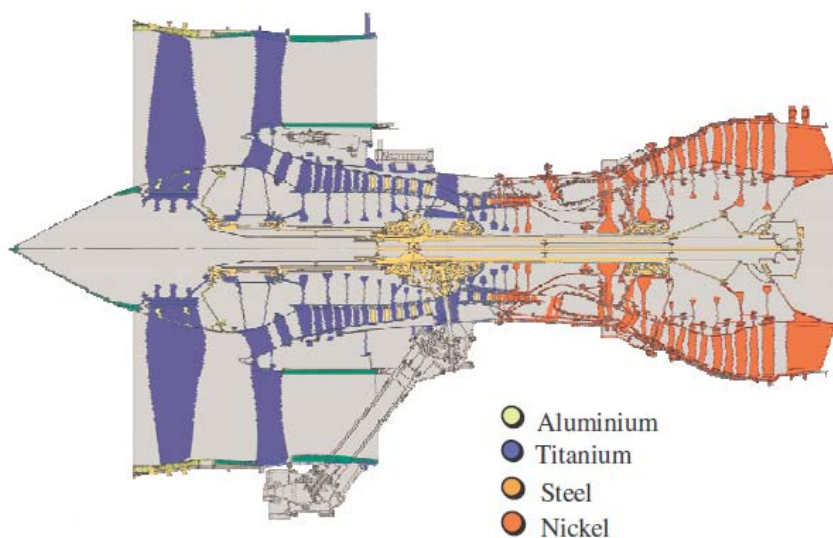


図 11.3 ジェットエンジン・ガスタービンに用いられている金属材料 [3]

図 11.3 に、ジェットエンジン・ガスタービンに用いられている種々の材料を示す。吸気や圧縮を行うファンやコンプレッサーのブレードはチタン合金が使用されているが、圧縮空気と燃料が送り込まれる燃焼室内の高圧タービンプレードやそれらを支えるディスクは Ni 基合金が用いられている。また排気に近づく低圧タービンプレードにおいても Ni 基合金が用いられている。なお、最新の GEnx エンジンの低圧タービンプレードに TiAl 基合金が適用されている。以上のように Ni 基合金は高温・高圧下に耐えうる材料、すなわち耐熱材料として使用されている。特にタービンプレード用 Ni 基合金の耐用温度は

燃焼室の温度を決め、エンジン・ガスタービンの効率に直結する (図 11.4). したがって、Ni 合金の耐用温度を高める材料開発が高効率ジェットエンジン・ガスタービンの実現の必要不可欠の技術となる。

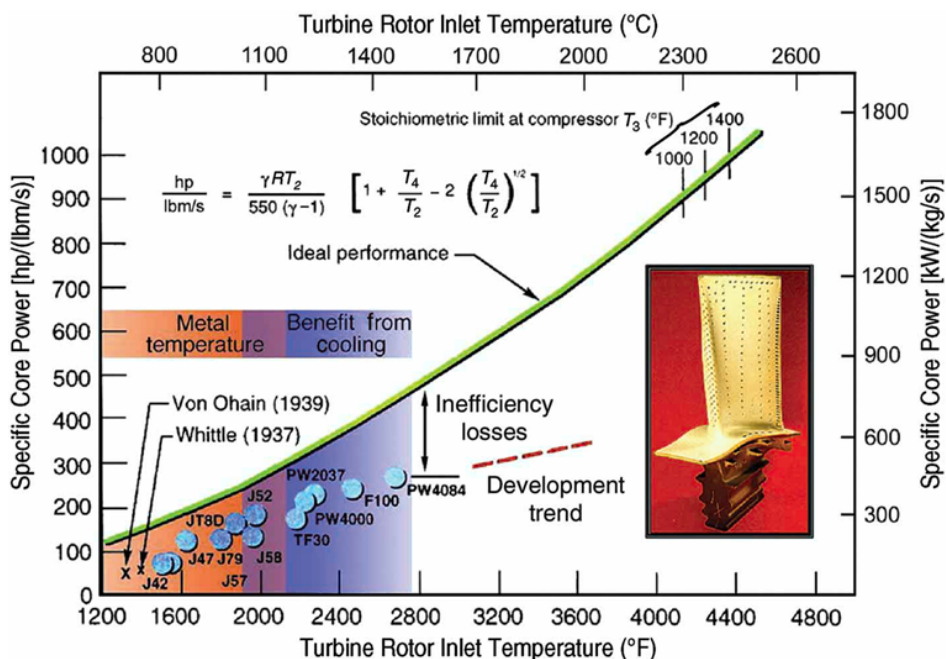


図 11.4 ガスタービンの規格化出力とタービン入口温度 (燃焼室の温度) [4,5]

## 11.2 Ni 基鋳造合金の種類

Ni 基超合金の開発は、合金設計や組織制御、それに関わるプロセス技術の開発の歴史である (図 11.5).

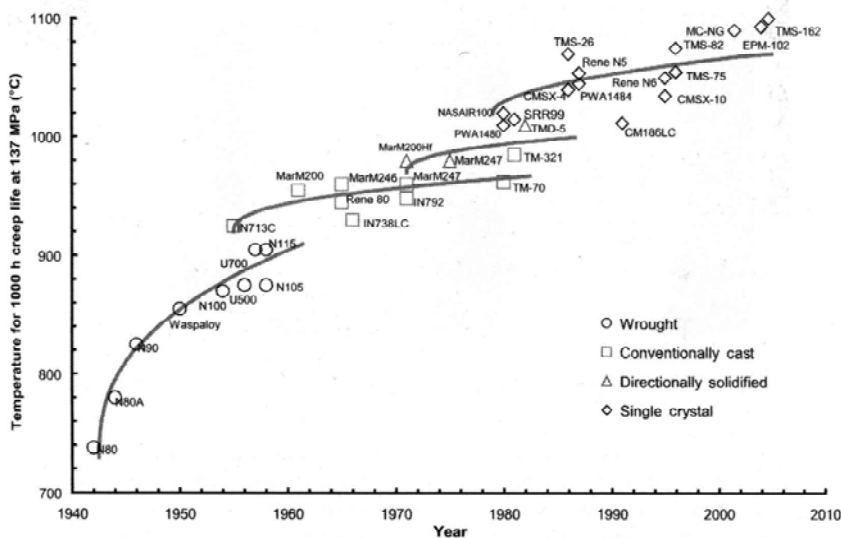


図 11.5 タービンブレード用 Ni 超合金とそのクリープ強度の歴史 [1]

1950 年代までは通常の鍛造合金 (wrought alloy) であったが、1960 年代に入ると普通精密鋳造 (CC: conventional casting) 合金 (図 11.6 (a)) からタービンブレード長手方向に垂直な結晶粒界をなくした一方向凝固 (DS: directional solidification) 合金 (図 11.6 (b)) が開発された。その後、高温での弱化因子と

して考えられている結晶粒界を完全に排除した単結晶 (single crystal) 合金 (図 11.6 (c)) が実用化され、現在多くの航空機用エンジンに搭載されている。図 11.6(d)に示すように、高温・一定応力下における破断寿命 (クリープ寿命) は、単結晶が最も長い。

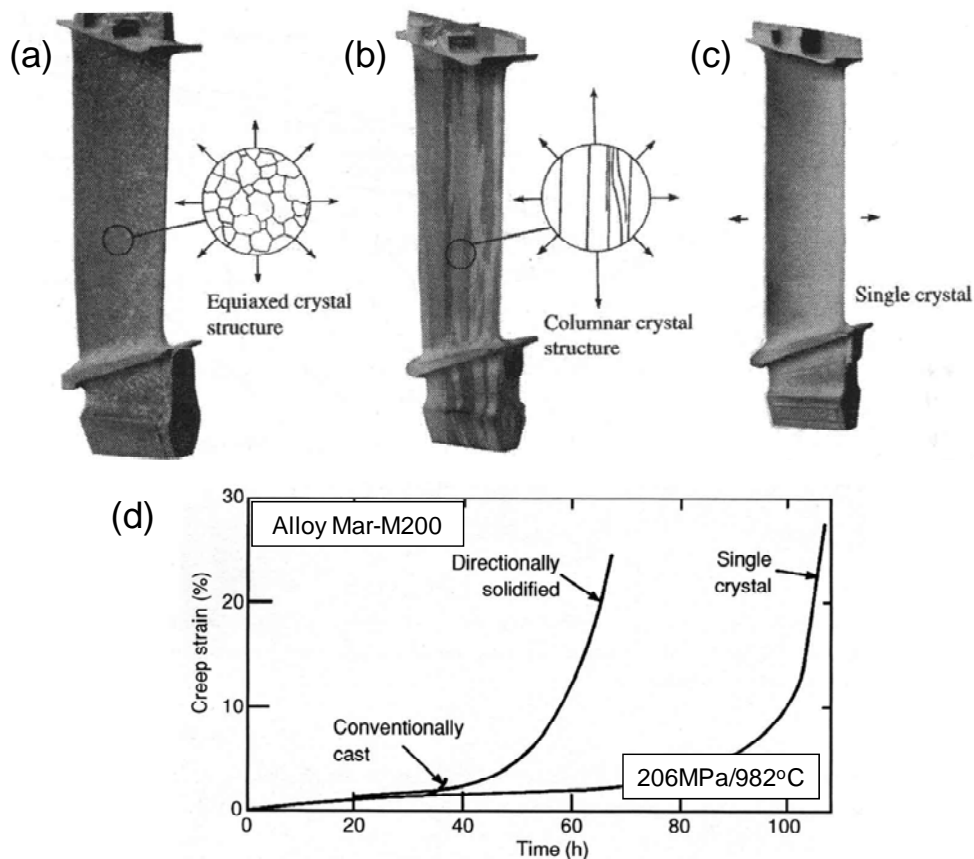


図 11.6 (a) 普通精密铸造, (b) 一方向凝固, (c) 単結晶合金のタービンブレードと(d)それらのクリープ曲線 [1]

表 11.1 (a) 第 1 世代, (b) 第 2 世代単結晶 Ni 基超合金の組成

(a) First-generation single-crystal superalloys

Alloy	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	V	Hf	Ni	Density (g/cm <sup>3</sup> )
Nasair 100	9	—	1	10.5	5.75	1.2	3.3	—	—	—	Bal	8.54
CMSX-2	8	4.6	0.6	8	5.6	1	6	—	—	—	Bal	8.60
CMSX-6	9.8	5	3	—	4.8	4.7	2	—	—	0.1	Bal	7.98
PWA1480	10	5	—	4	5	1.5	12	—	—	—	Bal	8.70
SRR99	8	5	—	10	5.5	2.2	3	—	—	—	Bal	8.56
RR2000	10	15	3	—	5.5	4	—	—	1	—	Bal	7.87
Rene N4	9	8	2	6	3.7	4.2	4	0.5	—	—	Bal	8.56
AM1	7.8	6.5	2	5.7	5.2	1.1	7.9	—	—	—	Bal	8.60
AM3	8	5.5	2.25	5	6	2	3.5	—	—	—	Bal	8.25
TMS-6	9.2	—	—	8.7	5.3	—	10.4	—	—	—	Bal	8.90
TMS-12	6.6	—	—	12.8	5.2	—	7.7	—	—	—	Bal	9.07

(b) Second-generation single-crystal superalloys

Alloy	Cr	Co	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	Ni	Density (g/cm <sup>3</sup> )
CMSX-4	6.5	9	0.6	3	6	5.6	1	6.5	—	0.1	Bal	8.70
PWA1484	5	10	2	3	6	5.6	—	8.7	—	0.1	Bal	8.95
Rene N5	7	8	2	3	5	6.2	—	7	—	0.2	Bal	8.70
MC2	8	5	2	—	8	5	1.5	6	—	—	Bal	8.63
TMS-82+	4.9	7.8	1.9	2.4	8.7	5.3	0.5	6	—	0.1	Bal	8.93



表 11.2 (a) 第 3 世代, (b) 第 4 世代単結晶 Ni 基超合金の組成

(a) Third-generation single-crystal superalloys

Alloy	Cr	Co	Mo	Re	W	Al	Ti	Ta	Nb	Hf	Others	Ni	Density (g/cm <sup>3</sup> )
CMSX-10	2	3	0.4	6	5	5.7	0.2	8	0.1	0.03	—	Bal	9.05
Rene N6	4.2	12.5	1.4	5.4	6	5.75	—	7.2	—	0.15	0.05C 0.004B 0.01Y	Bal	8.97
TMS-75	3	12	2	5	6	6	—	6	—	0.1	—	Bal	8.89

(b) Fourth-generation single-crystal superalloys

Alloy	Cr	Co	Mo	Re	Ru	W	Al	Ti	Ta	Hf	Others	Ni	Density (g/cm <sup>3</sup> )
MC-NG	4	<0.2	1	4	4	5	6.0	0.5	5	0.10	—	Bal	8.75
MX4/ PW1497	2	16.5	2.0	5.95	3	6.0	5.55	—	8.25	0.15	0.03C 0.004B	Bal	9.20
TMS-138	2.8	5.8	2.9	5.1	1.9	6.1	5.8	—	5.6	0.05	—	Bal	8.95
TMS-162	2.9	5.8	3.9	4.9	6	5.8	5.8	—	5.6	0.09	—	Bal	9.04

表 11.1 及び表 11.2 に Ni 基単結晶超合金の化学組成を示す。1970 年後半に一方向凝固材に比べ耐用温度が約 50°C 高い PWA1480, ReneN4 及び CMSX-2 などの第 1 世代超合金 (first-generation superalloy) が開発された (表 11.1(a))。その後, 耐食性・高温強度改善に有効な Re を約 3 wt% 添加した CMSX-4 などに代表される第 2 世代超合金 (second-generation superalloy) が開発され (表 11.1(b)), その耐用温度は 1000°C ~ 1025°C まで向上した。この第 2 世代超合金は, 現在航空機ジェットエンジンに幅広く使用されている。その後, 添加 Re 量を約 6wt% まで増加された第 3 世代超合金 (third-generation superalloy) が開発された (表 11.2(a))。長時間組織安定性を高めるために 2~3wt% の Ru を添加した第 4 世代超合金 (fourth-generation superalloy) が, 米国 GE 社などで現在研究されている。さらに第 4 世代超合金の Re 添加量を増加させた第 5 世代超合金 (TMS-162: 耐用温度約 1100°C) が国内の物質材料機構によって開発され, 注目されている。これらの耐用温度の推移は図 11.5 を参考にして頂きたい。

### 11.3 単結晶 Ni 基超合金の組織制御

Ni 基超合金の組織制御の基礎は Ni-Al 2 元系状態図 (図 11.7 (a)) に基づく。Ni 基超合金は母相である  $\gamma$  相 (fcc 構造) の中に立方体状の  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  相:  $\text{L1}_2$  構造) を析出させることによって, 変形時において転位運動の障害物としての役割を持たせ, 高い高温強度を維持している。図 11.7(b) は Ni-13.4at% Al 合金の 640°C/1200h 時効を施したものの組織である。 $\gamma$  相 +  $\gamma'$  相 2 相域において時効することにより,  $\gamma$  母相 (fcc 構造) に立方体状の  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  相) が析出していることがわかる。

単結晶 Ni 基超合金の組織制御指針は以下の 4 つに分類される [1]。

1.  $\gamma'$  相安定化元素である Al, Ti 及び Ta などを調整し,  $\gamma'$  相の体積率を約 70% に制御する。
2.  $\gamma/\gamma'$  の格子ミスフィット (lattice misfit) を最小化する (組織安定化)。
3. Re, W, Ta, Mo 及び Ru などの添加によりクリープ強度を向上させるが, topological close-packed (TCP) 相の析出を促進する ( $\gamma/\gamma'$  二相組織の崩壊) ので, 添加量を調整する必要がある。
4. 合金組成の調整により, 高温・ガス雰囲気中における表面劣化を防ぐ。

本講義では, 1 と 2 の  $\gamma'$  相組織制御に焦点を絞り, 説明する。

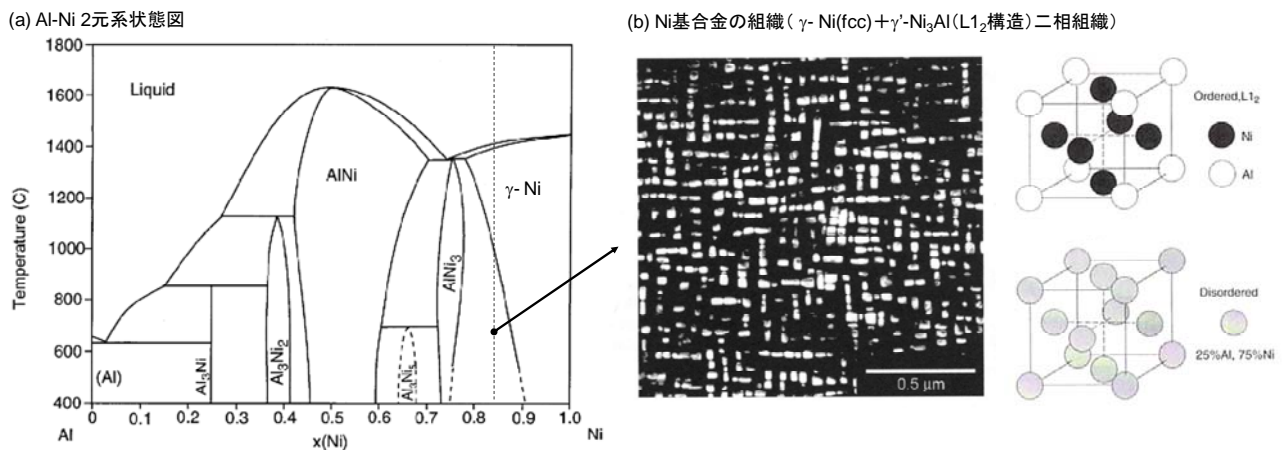


図 11.7 (a) Al-Ni 2 元系状態図 [6], (b) 640°C/1200h 時効を施した Ni-13.4at%Al 合金の組織 [1]

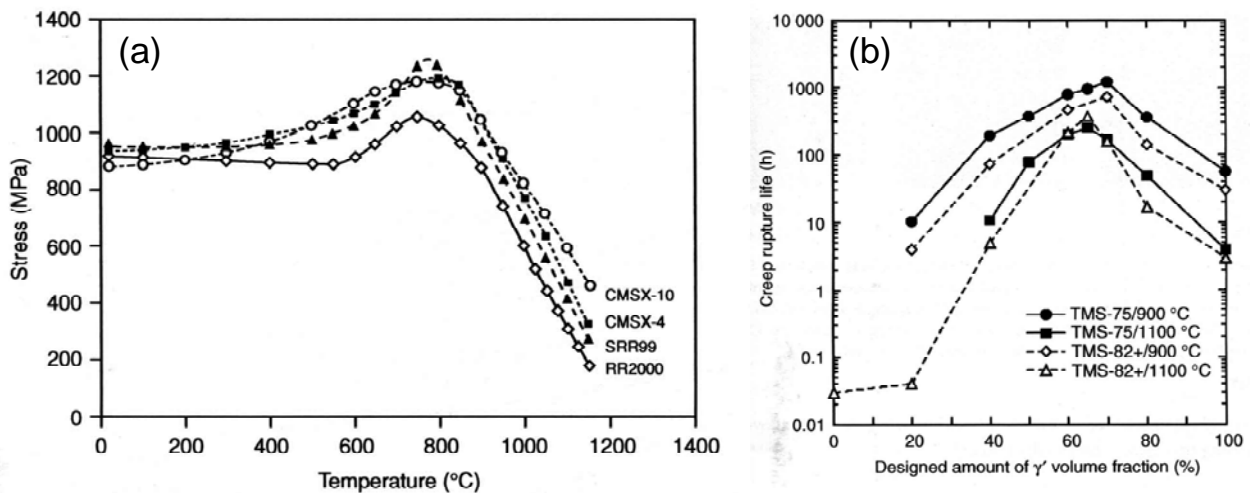


図 11.8 (a) 単結晶 Ni 基超合金の温度に伴う強度の変化と (b)  $\gamma'$  相の体積率に伴うクリープ寿命の変化 [1]

単結晶 Ni 基超合金は  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al 相) による強化によって 800°C まで強度低下せず、約 1000°C においても高い強度を示す (図 11.8(a)). これが Ni 基合金が用いられる大きな理由である. 一方,  $\gamma'$  相の体積率が高ければよいというわけではなく, 約 70% の体積率においてクリープ寿命が最大となる (図 11.8(b)). そのため,  $\gamma'$  相の体積率を制御する必要がある.

単結晶 Ni 基超合金の  $\gamma/\gamma'$  二相組織を制御するためには,  $\gamma'$  相に分配 (partition) される元素と  $\gamma'$  相に分配される元素の調整が必要となる. 図 11.9 は, 周期表状に  $\gamma/\gamma'$  二相のどちらに優先的に分配するか示したものである. 例えば Ti や Nb を添加すると  $\gamma'$  に優先的に分配し,  $\gamma'$  相内に固溶するため, Ni<sub>3</sub>(Al, Ti, Nb) となり結晶構造は L1<sub>2</sub> と変わらない. また, 著しくクリープ強度を向上させる W や Hf は  $\gamma$  母相に分配されるため, これらの元素は  $\gamma$  母相の固溶強化として機能していることが理解できる. なお, B, C, Zr は多結晶中の結晶粒界に偏析し粒界の強度を上げる効果が有ると考えられている. (高温変形時における粒界破壊を抑制する効果が有るため)

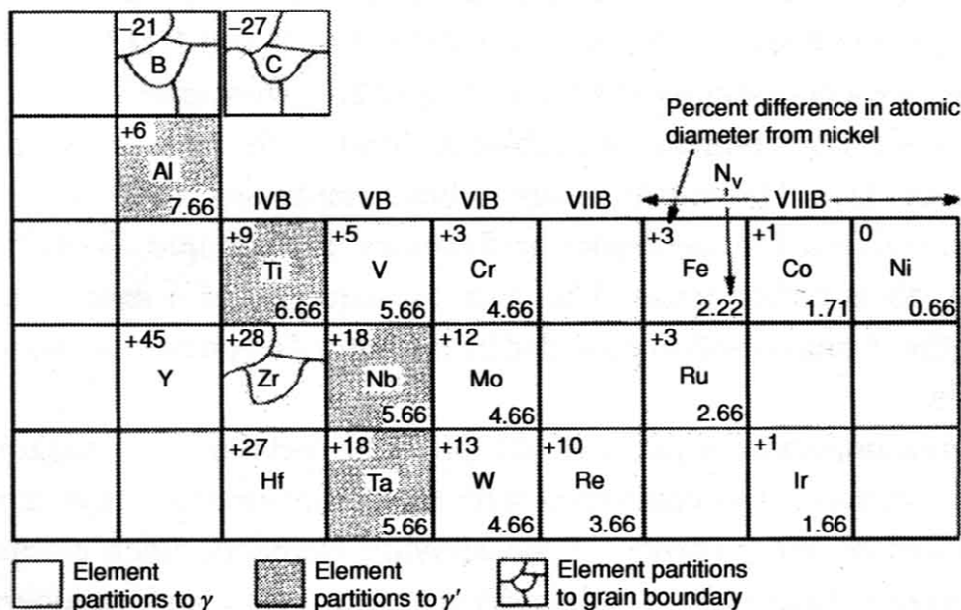


図 11.9 単結晶 Ni 基超合金の添加元素が $\gamma/\gamma'$ 二相のどちらに優先的に分配するか周期表で示した図[1]

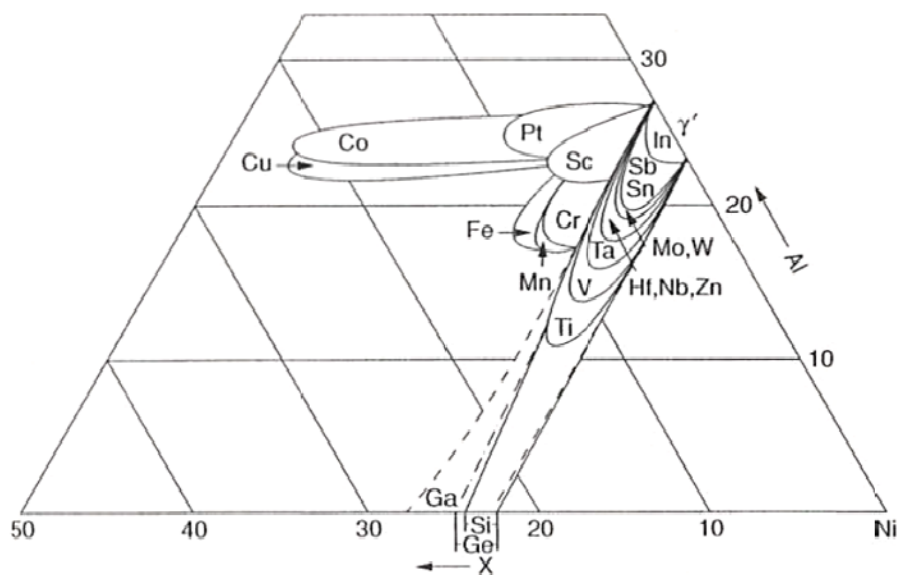
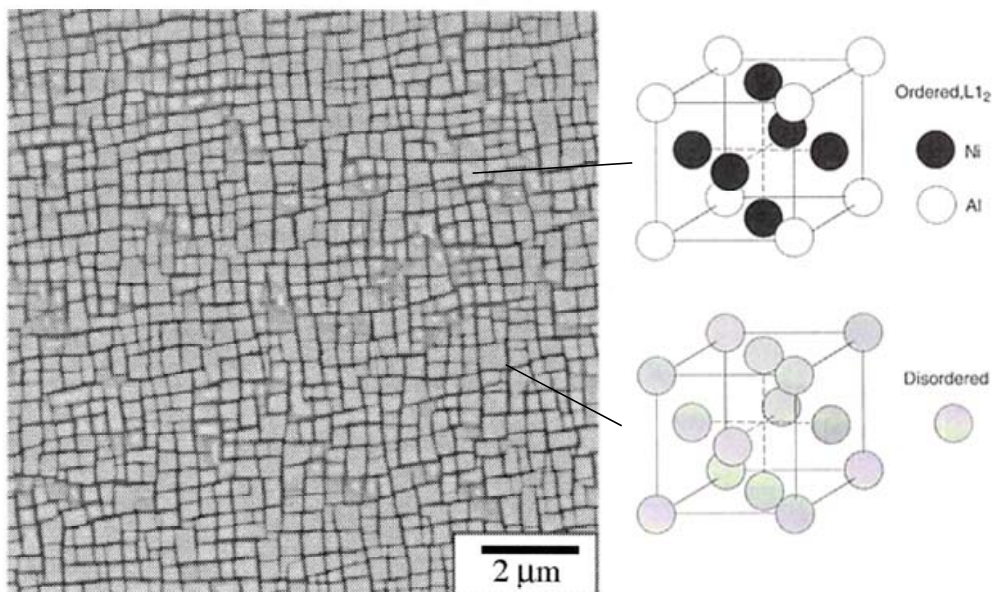


図 11.10 Ni-Al-X 3 元系における $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al 相の相領域 [1]

単結晶 Ni 基超合金の組織安定性向上 ( $\gamma/\gamma'$ の格子ミスフィットを最小化する) のために、第 3 元素を添加する。その第 3 元素添加による $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al 相の相領域の変化を図 11.10 に示す。Ni-Al-X (X: 第 3 元素) 3 元系における $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al 相の相領域は、Co や Cu などは等 Al 濃度線上、Si、Ti などは等 Ni 濃度線上に拡大してる。これは $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al 相の Ni サイトに Co や Cu、Al サイトに Si や Ti が置換することを意味する。Ni 基超合金はこのような情報を基に、 $\gamma$ -Ni/ $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al 界面の整合性を制御している。

これらの指針によって制御された結晶 Ni 基超合金の $\gamma/\gamma'$ 二相組織 (CMSX-4) を図 11.11 に示す.



#### 参考図書・参考文献

- [1] The SUPERALLOYS Fundamental and Applications, Roger C. Reed, Cambridge (2006).
- [2] 藤村哲司, 西川秀次, 守屋信彦, 今村満勇, IHI 技報 48 (3) (2008-9) 153-158.
- [3] Peter Spittle, PHYSICS EDUCATION 38 (6)(2004) 504-511.
- [4] John H. Perepezko, Science **326** (2009)1068-1069.
- [5] Dennis M. Dimiduk, John H. Perepezko, MRS Bulletin (2003), 639-645.
- [6] Phase diagrams for Binary Alloys, Hiroaki Okamoto, ASM International (2000).
- [7] 非鉄材料 — 講座・現代の金属学 材料編 5 —, 日本金属学会 (1987).