



単結晶 Ni 基超耐熱合金について

渡 辺 力 蔵*

Single Crystal Nickel-base Superalloys from the Viewpoint of Alloy Design

Rikizo WATANABE

1. はじめに

航空機用のガスタービンブレード材料は、現在のところ一方向凝固 Ni 基超耐熱合金が主流であるが、次期の材料として、一方向凝固共晶合金、酸化物分散強化合金、タングステン繊維強化複合材、セラミックなど数多くの候補の中から、最近になつて単結晶 Ni 基超耐熱合金が急速にクローズアップされ、すでに一部で実用化が始まつた。このように単結晶 Ni 基超耐熱合金が次期の航空機用タービンブレード材料の主流の座を占めることがほぼ確実視されるようになったのは、その合金設計において単結晶特有の新しい考え方が出現し、それによつて単結晶専用的高性能な新合金が開発されるようになったためである。単結晶専用の新合金開発はまだ緒に付いたばかりであり、日本でも昭和 56 年度から発足した次世代産業基盤技術研究開発制度の中でもとりあげられるなど、今後の発展が大いに期待される分野である。本稿では合金設計の立場から、単結晶 Ni 基超耐熱合金の発展経緯と特性について概観したのち、本合金系における合金設計の要点について述べる。

2. 単結晶 Ni 基超耐熱合金の発展経緯¹⁾

単結晶 (以後 SC と略記) タービンブレードは柱状晶一方向凝固 (以後 DS と略記) タービンブレードと並行して、1960 年代半ばに PWA 社で開発された。

初期の SC 合金には Mar-M200 などの既存合金の組成がそのまま使われたが、この場合、特性は DS 合金と比較して、延性、とくに横方向の延性にすぐれている以外には特別大きな利点はなかつた²⁾。Fig. 1~3²⁾ に Mar-M200 における多結晶従来鑄造 (以後 CC と略記)、DS および SC の間の引張特性の比較を示す。SC は DS に比べ、耐力はむしろ低く、引張強さは室温では高いが高温では大差なく、顕著にすぐれているのは伸びだけである。Fig. 4²⁾ には弾性係数の比較を示す。CC に比べ DS の弾性係数が低いのは、DS の優先結晶

成長方位である [001] 方位の弾性係数が他の方位に比べて低いことによるものであり、この長手方向の弾性係数の差が、横方向の粒界のないことと共に、DS の熱疲労強度が CC のそれに比べて高くなる理由になつている²⁾。SC もこの場合 DS と同じ結晶方位をもつので、CC に比べて弾性係数は低くなるが、当然のことながら DS と同程度であり、これよりさらに低くなることはない。Fig. 5²⁾ にはクリープ挙動の比較を示す。SC は DS の As Cast 材と比べれば 2 倍近いクリープ破断強度を示すものの、DS の熱処理材と比べるとクリープ破断強度に大差はない。Fig. 6²⁾ には疲労特性の比較を示すが、DS、SC と CC に比べれば大幅な向上が認められるものの、DS と SC 間にはまったく差が認められていない。

1969 年に Hf 添加によつて DS 材の横方向延性が大幅に改善されることがみいだされ³⁾、SC の DS に対する利点はほとんどなくなつてしまつたので、SC に関する開発は一時中断された。Table 1³⁾ には DS Mar-M

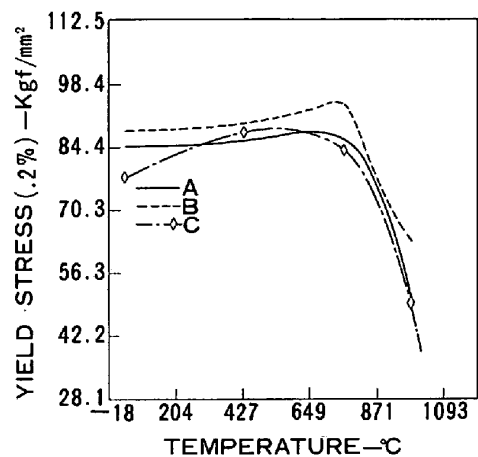


Fig. 1. Variation of the 0.2% yield stress with temperature for (A) conventionally cast, (B) directionally solidified, and (C) single crystal Mar-M200.

昭和 56 年 9 月 4 日受付 (Received Sept. 4, 1981) (依頼展望)

* 日立金属(株)安来工場冶金研究所 (Metallurgical Research Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metal, Ltd.)

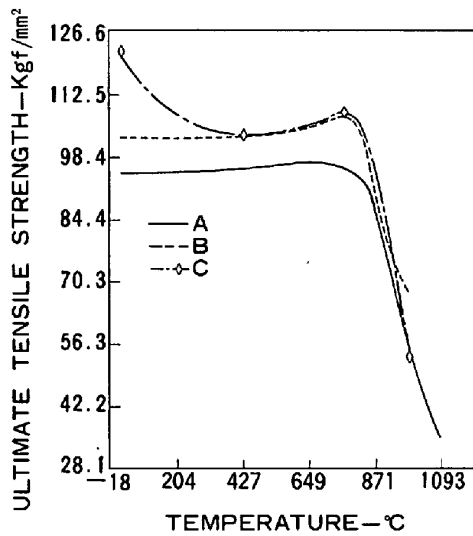


Fig. 2. Variation of ultimate tensile strength with temperature for (A) conventionally cast, (B) directionally solidified, and (C) single crystal Mar-M200.

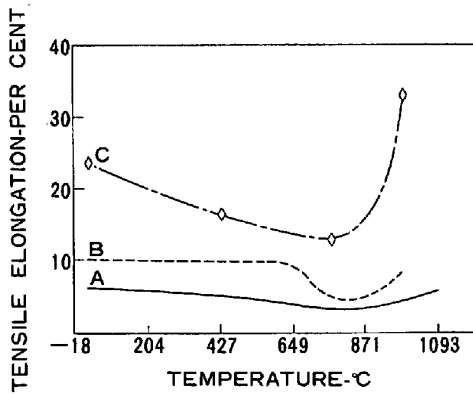


Fig. 3. Variation of tensile elongation with temperature for (A) conventionally cast, (B) directionally solidified, and (C) single crystal Mar-M200.

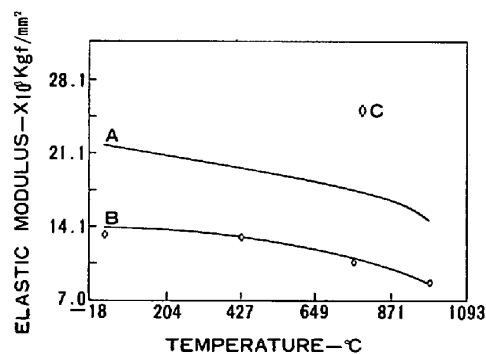


Fig. 4. Variation of the static modulus of elasticity with temperature for (A) conventionally cast, (B) directionally solidified, and (C) single crystal Mar-M200.

200における2% Hf添加の引張特性におよぼす影響を示すが、Hf添加によつてとくに横方向の引張延性が著しく改善されていることがわかる。Fig. 7³⁾にはクリー

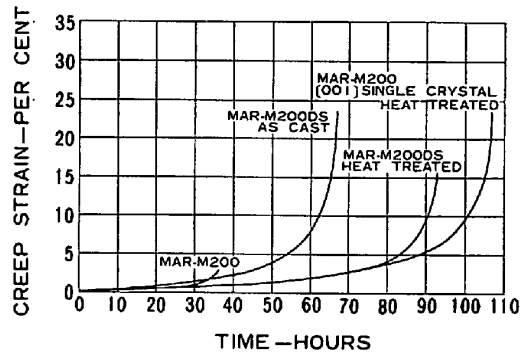


Fig. 5. Effect of structure and heat treatment on the creep behavior of Mar-M200 at 982°C and 21.1 kgf/mm². Mar-M200 DS heat treated and the Mar-M200 [001] single crystal heat treated both received 1232°C for one hour followed by an aging treatment of 871°C for 32 hours.

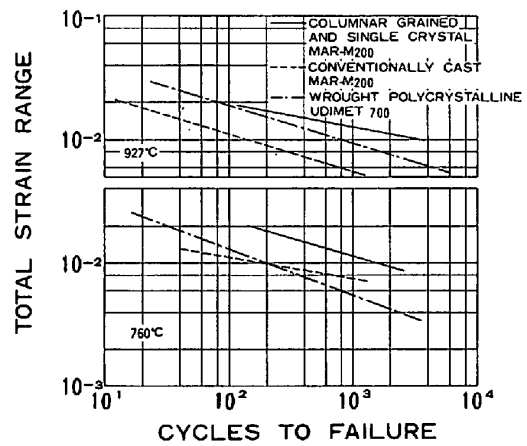


Fig. 6. Comparison of fatigue properties at 760°C and 927°C for a typical wrought nickel-base alloy (U-700) with conventionally cast, directionally solidified, and single crystal Mar-M200.

プ破断強度におよぼす影響を示すが、2%のHf添加によつて長手方向のクリープ破断強度はほとんど影響を受けない。一方Fig. 8⁹⁾に示すように、横方向のクリープ破断延性は1.5~3.5%のHf添加によつて著しく改善される。

1975年に行われたDS Mar-M200+Hfについての熱処理に関する研究により、クリープ破断強度は微細 γ' の量によつて支配され、この量を増すためには固溶体化処理温度を高めて共晶 γ' を固溶させることが有効であるが、その限界は初期溶融温度にあることが見いだされた⁴⁾ことから、初期溶融温度を低めるC, B, ZrおよびHfなどの粒界強化元素の不要なSCの可能性が再び見直されることになった。Fig. 9⁴⁾は固溶体化処理温度の上昇にともない微細 γ' 量が増加することを、またFig. 10⁴⁾は微細 γ' 量の増加にともないクリープ破断寿命が向上することを示している。

1976年以降、SC専用合金として、Mar-M200+HfおよびMar-M247からそれぞれ粒界強化元素とCoを

Table 1. Effect of hafnium on the tensile properties of columnar-grained MAR-M200*.

Temperature (°C)	U.T.S. (kgf/mm ²)		0.2% Y.S. (kgf/mm ²)		Elongation (%)		R. of A. (%)	
	2W/O Hf	No Hf	2W/O Hf	No Hf	2W/O Hf	No Hf	2W/O Hf	No Hf
A. Transverse**								
R.T.	93.5	83.0	82.3	81.5	9.0	3.0	14.5	6.2
760	99.1	86.5	80.8	82.3	7.2	1.7	13.5	1.9
982	59.8	53.4	47.1	40.1	17.4	4.2	15.3	2.4
B. Longitudinal								
R.T.	113.2	107.6	95.6	96.3	6.1	7.7	8.3	8.5
760	120.9	120.9	98.4	105.5	9.0	7.5	14.0	8.6
982	62.6	59.8	48.5	45.7	21.8	18.0	28.0	25.6

* Heat Treatment : 1204°C/2h and 1079°C/4h and 871°C/32h.

** The columnar grains in the transverse specimens are perpendicular to the tensile axis, whereas they are parallel to the tensile axis in the longitudinal specimens. This results in a higher resolved shear stress on the slip planes (Schmid factor) for the transverse specimens, thereby lowering the measured yield strength.

Tests conducted on 2.54mm flat specimens.

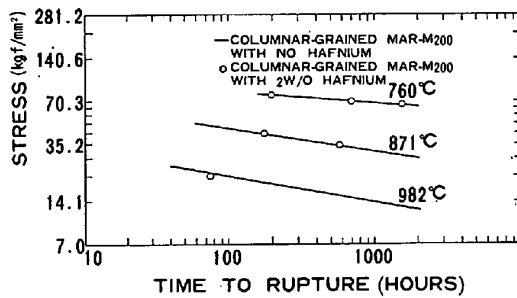


Fig. 7. Longitudinal stress-rupture properties of columnar-grained Mar-M200 with no hafnium compared to columnar-grained Mar-M200 with 2 weight percent hafnium.

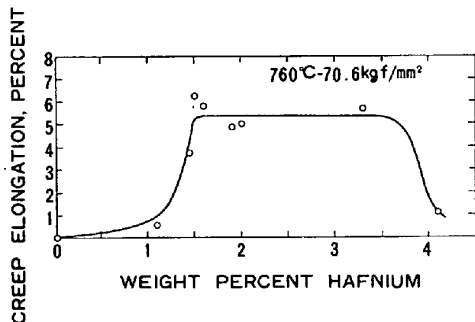


Fig. 8. Effect of hafnium on the 760°C-70.3 kgf/mm² transverse creep elongation.

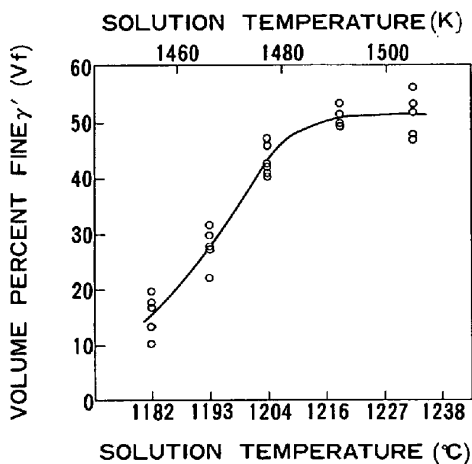


Fig. 9. Effect of solution temperature on the volume percent fine γ' in DS Mar-M200+Hf.

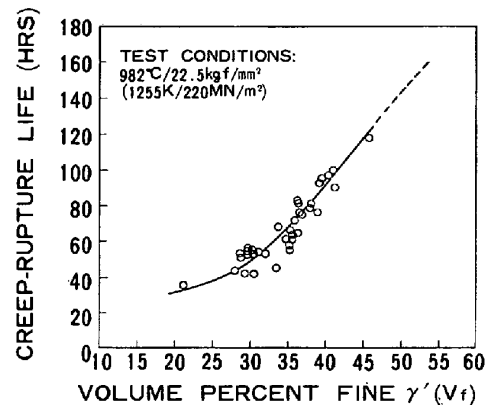


Fig. 10. Correlation between 982°C/22.5 kgf/mm² creep-rupture life and vol. percent fine γ' in DS Mar-M200+Hf turbine blade castings.

除去した Alloy444⁵⁾および NASAIR100⁶⁾が、また既存合金とは独立に Alloy 454¹⁾⁷⁾ (PW 1480) や Alloy 203E⁸⁾ などが開発されている。これらの合金のうち、NASAIR 100 は NASA で、他の 3 合金はいずれも PWA で開発されたものであり、とくに Alloy 454 (PWA 1480) は PWA 社の商用エンジン JT9D-7R4 シリーズ¹⁾、開発中の省燃費型商用エンジン JT10D¹⁾、さらに F100 の後継戦闘機用エンジン PW 1130⁹⁾ に使用されることになっている。

3. 単結晶 Ni 基超耐熱合金の特性

Table 2 に前述した 4 種の SC 専用 Ni 基超耐熱合金の化学組成と固溶体化処理温度を代表的な DS 合金と比較して示す。4 合金とも C, B, Zr および Hf などの粒界強化元素を含まず、非常に高い温度で固溶体化処理を行うことを特徴としている。なお Alloy 444 や NASAIR 100 で親合金の Mar-M200+Hf や Mar-M247 に含まれている Co を故意に除去しているのは、それぞれ TCP 相の生成防止⁵⁾とコスト低減⁶⁾に対する配慮からである。

Alloy 444 は Fig. 11⁵⁾ に示すように、親合金の DS Mar-M200+Hf に比べて 28°C 分だけクリーブ破断強度が高い。

Table 2 Single crystal nickel-base superalloys.

Alloy	Chemical composition (wt%)															Solution treatment temperature (°C)	Remarks
	Cr	Mo	W	Re	Al	Ti	V	Nb	Ta	Co	Ni	C	B	Zr	Hf		
Alloy 444	9.0	—	12.0	—	5.0	2.0	—	1.0	—	—	Bal.	—	—	—	—	1288	SC modification of Mar-M200
Alloy 454	10.0	—	4.0	—	5.0	1.5	—	—	12.0	5.0	Bal.	—	—	—	—	1288	Developed as SC alloy
Alloy 203E	5.0	2.0	5.0	3.0	5.5	1.1	0.4	—	6.5	—	Bal.	—	—	—	—	1345	Developed as SC alloy
NASA IR100	9.0	1.0	10.5	—	5.8	1.2	—	—	3.3	—	Bal.	—	—	—	—	1324	SC modification of Mar-M247
Mar-M200+Hf	9.0	—	12.0	—	5.0	2.0	—	1.0	—	10.0	Bal.	0.15	0.015	0.1	2.0	1206	Reference DS alloy
Mar-M247	8.4	0.6	10.0	—	5.5	1.0	—	—	3.3	10.0	Bal.	0.15	0.015	0.05	1.5	—	Reference DS alloy

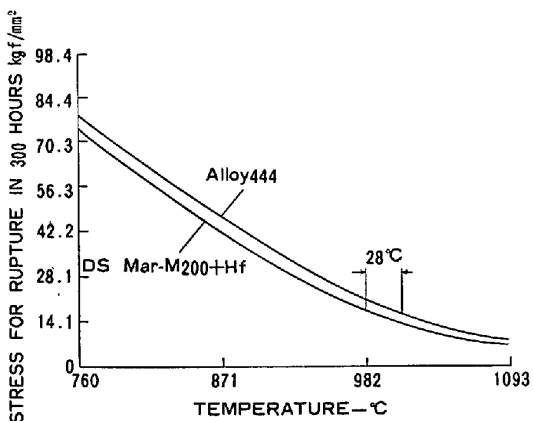


Fig. 11. Creep rupture strength of Alloy 444 compared to DS Mar-M200+Hf.

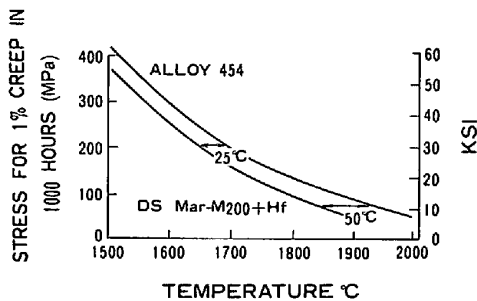


Fig. 12. Creep strength of single crystal Alloy 454 and DS Mar-M200+Hf.

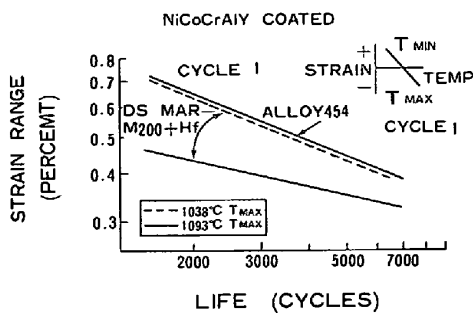


Fig. 13. Thermal fatigue properties of Alloy 454 and DS Mar-M200+Hf.

Alloy 454 は DS Mar-M200+Hf に比べて、Fig. 12) に示すように 25~50°C 分だけクリープ破断強度が高く、Fig. 13 に示すように 55°C 分だけ熱疲労強度が

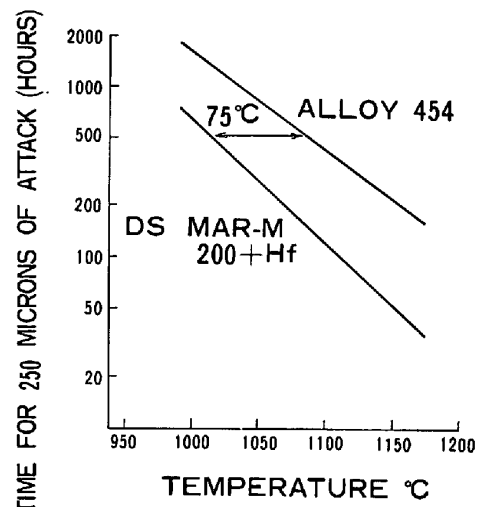


Fig. 14. Oxidation resistance as a function of temperature for Alloy 454 and DS Mar-M200+Hf.

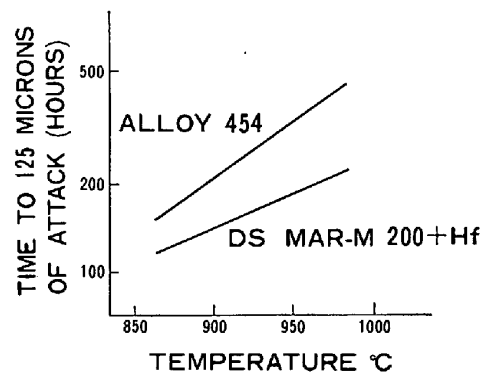


Fig. 15. Hot corrosion resistance of Alloy 454 and DS Mar-M200+Hf.

大きく、Fig. 14) に示すように 75°C 分だけ耐酸化性に優れ、また Fig. 15) に示すように耐硫化性にも優れている。なお Fig. 13 は実際の空冷型タービンブレードにおける熱疲労クラックの発生、伝播を模擬する意味で、NiCoCrAlY コーティング後の試験片について、熱サイクルを加えながら歪制御型の疲労試験を行ったもので、熱サイクルと歪みサイクルによる応力が同一方向に重畳するため、通常の温度一定の試験よりさらに厳しい条件になっている。さらに Alloy 454 は NiCoCrAlY コー

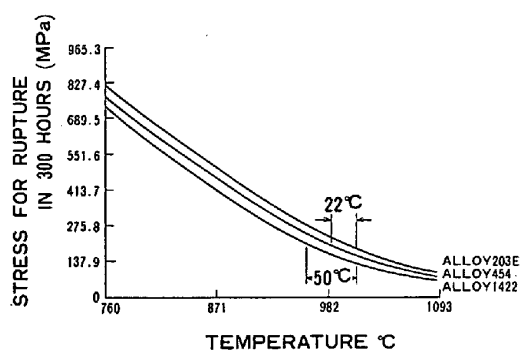


Fig. 16. Creep rupture strength of Alloy 203E compared to Alloy 454 and PWA 1422.

Table 3. Comparison of sulfidation and oxidation resistance.

Alloy	899°C Sulfidation resistance (Depth of corrosion after 400 hours, μ)	1121°C Uncoated cyclic oxidation resistance (Depth of oxidation after 308 hours, μ)	1177°C NiCoCrAlY coated cyclic oxidation resistance (hours/25.4 μ coating)
203 E	571.5	355.6	233
454	444.5	279.4	160
1422	662.9	977.9	50.5

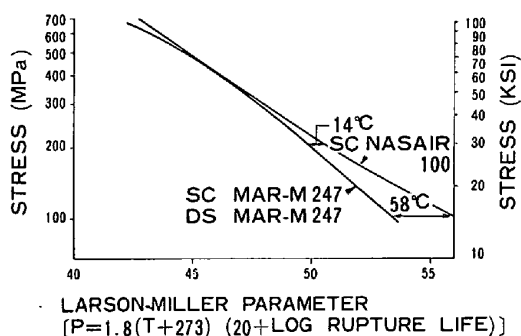


Fig. 17. Stress rupture capabilities of single crystal NASAIR 100 compared to SC and DS Mar-M247.

ティングを施して加熱した場合の有害な中間拡散層の生成も DS Mar-M200+Hf に比べて少ない¹⁾。このように Alloy 454 は DS Mar-M200+Hf に比べてあらゆる性質についてすぐれており、今のところ実用化段階に入った唯一の SC 専用合金となつている。

Alloy 203E は Fig. 16⁸⁾ に示すように、クリープ破断強度が Alloy 454 よりもさらに 22°C 分だけ高く、DS Mar-M200+Hf (Alloy 1422) に比べると 50°C 分だけ高い。また Table 3⁹⁾ に示すように、この場合の耐硫化性と耐酸化性は Alloy 454 と DS Mar-M200+Hf (Alloy 1422) の中間であり、NiCoCrAlY コーティング後の耐酸化性は 3 合金中最も優れている。なお Table 3 の右欄の数字は酸化がコーティングを貫通するために要する時間をコーティングの厚さで割つたものである。

NASAIR 100 は Fig. 17⁶⁾ に示すように、DS および SC の Mar-M247 に比べて、とくに高温、低応力側のクリープ破断強度が大幅に高くなる利点があるが、

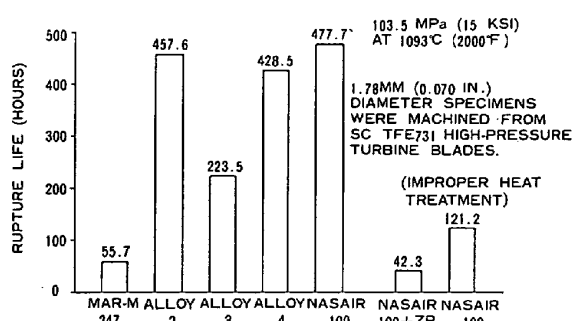


Fig. 18. Average stress-rupture life of single crystal alloys with [001] orientation.

Fig. 18⁶⁾ に示すように、るつばから Zr のピックアップ(0.27%) があつて固体化処理温度を十分高くとれなかつたり、固溶体化処理後の冷却が適切でないと、SC Mar-M247 と同程度の強度まで落ちてしまう。なお Fig. 18 の Alloy 2, 3, 4 はいずれも NASAIR 100 を開発する過程でテストした Mar-M247 の SC 用改良合金である。

4. 単結晶 Ni 基超耐熱合金における合金設計の要点

ガスタービンプレード材料にはクリープ破断強度、熱疲労強度および耐食耐酸化性の 3 性質が要求されるが、SC では粒界の不在と結晶異方性を利用して、これら 3 性質に対し、CC に比べて著しく有利な合金設計が可能となる。Fig. 19 に単結晶 Ni 基超耐熱合金の合金設計要因関連図を示すが、図中①～④の番号で示した次の諸点が合金設計の要点である。

- ① 粒界強化元素である C, B, Zr および Hf などを極力低め、炭化物やほう化物の存在しない単純な γ - γ' 2 相系とし、初期熔融温度をできるだけ上昇させる。
- ② 高温の均質、固溶体化処理により、共晶 γ' や dendrite を消失させると同時に、適当な時効処理と組合せて γ' 粒度を調整する。
- ③ 平衡状態図的に析出 γ' 量が多くなるような γ - γ' 系を選ぶ。

なお Fig. 20 に上記①、②および③の要点を概念図で示した。

④ ブレードの長手方向をクリープ破断強度が高く、弾性係数の低い [001] 方位に一致させる。クリープ破断強度だけからすれば [111] 方位が最も有利な方位であるが、弾性係数したがって熱疲労強度をも考慮すると [001] 方位が最もすぐれている¹⁰⁾。幸い、[001] 方位は結晶の優先成長方位でもあるので²⁾、あとは製造技術上、この方位からのずれをなるべく少なくすればよい。

このほか、 γ 組成、 γ' 組成、 γ - γ' 界面などについては CC 合金の場合と同じ配慮¹¹⁾が必要であることは言うまでもないが、SC 合金の場合は上述したように純粋な γ - γ' 2 相系として取り扱うことができるので、これら

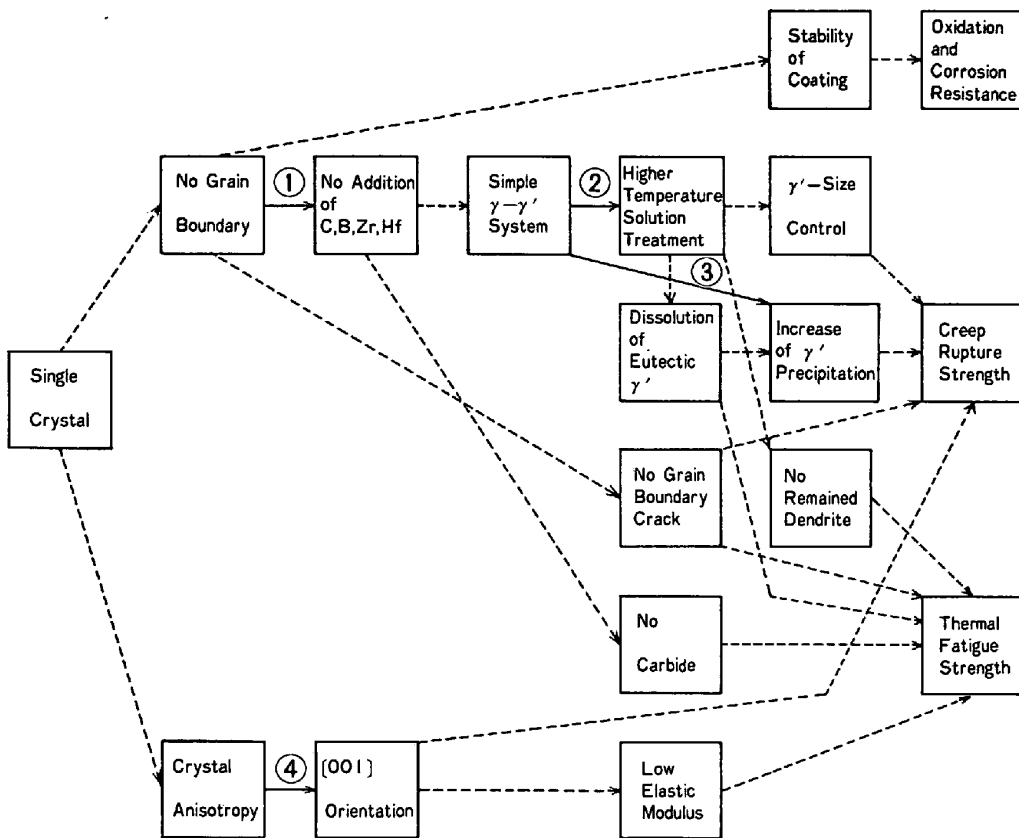


Fig. 19. Connection of alloy design factors in single crystal nickel-base superalloys. Solid arrows ①~④ show the points that should be adopted in alloy design of single crystal nickel-base superalloys.

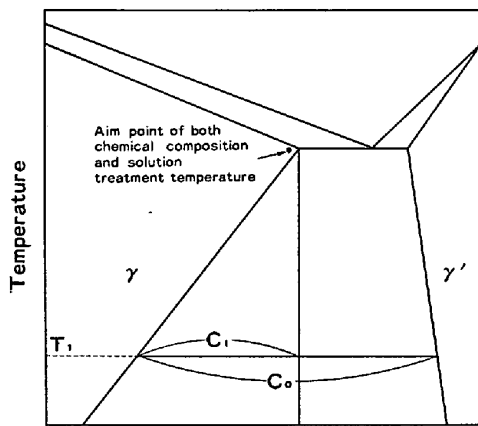


Fig. 20. Schematic γ - γ' quasi-binary phase diagram and aim point of chemical composition and solution treatment temperature in alloy design of single crystal nickel-base superalloys. Greater γ' fraction C_1/C_0 at a maximum design temperature T_1 would be important, too.

の点に関しても、CC 合金の場合よりはるかに単純で精密な合金設計が可能となる。

5. おわりに

単結晶 Ni 基超耐熱合金は、本質的に高温の延性がすぐれていること、製造技術がすでに広く実用化されている精密鑄造、一方向凝固の延長線上にあることなどの点

から、将来の航空機用ガスタービンブレード材料として候補に上げられている一方向凝固共晶合金、酸化物分散強化合金、タングステン繊維強化複合材、セラミックなどに比べてはるかに実用性が高い。また現用の柱状晶一方向凝固合金と比べて、特性上はあらゆる点ですぐれているから、生産性の点さえ対等になれば、将来柱状晶一方向凝固合金は全面的に単結晶合金で置換される可能性もある。単結晶 Ni 基超耐熱合金の開発は米国でもまだそれほど進んでいないから、この時期に日本が国家プロジェクトとしてこれを取り上げるのはきわめて時宜にかなっていると言えよう。日本で開発され、発展した合金設計手法¹¹⁾¹²⁾を適用することにより、米国で開発されたものを凌駕する合金の開発も十分可能と思われる。

文 献

- 1) M. GELL, D. N. DUHL, and A. F. GIAMEI: Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys, ed. by J. K. TIEN, et al., (1980), p. 205 [ASM]
- 2) F. L. VERSNYDER and M. E. SHANK: Mat. Sci. Eng., 6 (1970), p. 213
- 3) D. N. DUHL and C. P. SULLIVAN: J. Metals, 23 (1971) 7, p. 38
- 4) J. J. JACKSON, M. J. DONACHIE, R. J. HENRICKS, and M. GELL: Met. Trans., 8A (1977), p. 1615
- 5) U. S. Patent 4,116,723

- 6) T. E. STRANGMAN, G. S. HOPPINS III, C. M. PHIPPS, K. HARRIS, and R. E. SCHWER: Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys, ed. by J. K. TIEN, et al., (1980), p. 215 [ASM]
- 7) U. S. Patent 4,209,348
- 8) 特公昭 56-9349
- 9) American Metal Market/Metal Working News, Feb. 23, (1981)
- 10) R. A. MACKEY, R. L. DRESHFIELD, and R. D. MAIER: Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys, ed. by J. K. TIEN, et al., (1980), p. 385 [ASM]
- 11) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2274
- 12) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1059

統 計

鉄鋼業の石油消費量の推移

通産省の調査によると高炉、電炉、特殊鋼メーカーを含めた鉄鋼業全体の4～6月の重油消費量は65万6千キロリットルで前年同期に比べほぼ半減した。これは高炉メーカーが高炉操業をほぼオイルレスに切り替え終わつたため、高炉部門の石油消費量が前年同期の約1/20に減じた効果が大きい。さらに、高炉、電炉、特殊鋼メーカーの圧延工程での石油消費量も前年同期の23.4%を減じ、着実に石油の節約が進んでいる。特に圧延工程についてはこれまでも省エネルギー対策がとられてきたが高炉のオールコークス操業に伴い発生量が増えたコークス炉ガスなどの副生ガスを有効利用して、重油の節約をした効果が大きい。図は54年中期以降、今年の6月まで2年間のわが国鉄鋼業の部門別重油消費量の推移を示したものである。(日経産業新聞 昭和56年9月16日3面より)。

