

# 次世代 Ni 基超合金の高温耐酸化性

川 岸 京 子\* 原 田 広 史\*\*

## 1. はじめに

Ni 基超合金は、その高い高温強度により、発電用ガスタービンやジェットエンジンのタービン動翼、静翼に用いられている。近年、タービン及びジェットエンジンの高出力、高効率化を目的として、高温での強度や耐酸化性により優れた Ni 基単結晶超合金が求められている。Ni 基単結晶超合金は Ni の固溶体である  $\gamma$  相と Ni<sub>3</sub>Al 金属間化合物の  $\gamma'$  相の 2 相が整合組織をとっている。強化元素 Re を含まない合金を第 1 世代単結晶超合金、Re を 2-3 mass% 含む合金を第 2 世代、5-6 mass% 含む合金を第 3 世代と呼ぶ。この Re の含有量が多くなるごとに高温強度は向上する。しかし Re, W, Mo 等の強化元素を Ni 基超合金に多量に添加すると、高温環境下において Topologically Close Packed (TCP) 相が析出し、逆に高温強度が著しく低下することがわかっている<sup>(1)(2)</sup>。近年、白金族元素を添加することにより、Ni 基単結晶超合金の TCP 相の析出を抑制できることが明らかとなった<sup>(3)(4)</sup>。白金族元素を含有する第 4 世代以降の Ni 基超合金では強化元素含有量が第 3 世代 Ni 基超合金よりも多く、優れた高温強度と TCP 相析出の抑制を実現している<sup>(5)(6)</sup>。各世代の代

表的な合金の組成を表 1 に示す。

こうした強化元素や白金族元素を多く含む先進 Ni 基超合金は優れた高温強度を示す一方、耐酸化性の低下を示す傾向にあり<sup>(7)</sup>、合金の実用化における課題となっている。Re を含む第 2 世代以降の Ni 基合金の酸化特性に関してはいくつかの報告例<sup>(8)-(10)</sup>がある。しかし Re に加えて Ru を含む第 4 世代<sup>(7)(11)</sup>、より多くの Ru を含む第 5 世代<sup>(12)</sup>に関する報告は未だ多くはない。

本稿では、Ni 基超合金の酸化機構を解説し、また耐酸化特性を向上させた次世代 Ni 基超合金を取り上げる。

## 2. Ni 基超合金の高温酸化機構

Ni 基超合金の酸化機構は (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主に生成する場合と (b) NiO を主に生成する場合に大きく分けられる。

図 1(a) は第 2 世代 Ni 基単結晶超合金 CMSX-4 を 1100°C で 1 時間等温酸化した後の断面観察写真である。このように基材中の Al 活量が十分高い場合、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層が表面に形成される。このとき酸素は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中を内方に拡散し、基材との界面で Al と反応して酸化が進行するが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の酸素の拡散速度が小さいため、これが保護的酸化物として働き、酸

表 1 代表的な Ni 基単結晶合金の組成 (mass%, Ni bal.).

Generation	Alloy	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	Re	Ru
1st	TMS-12		5.9		12.9	4.8			7.6			
2nd	PWA1484	10.0	5.0	2.0	6.0	5.6			9.0	0.1	3.0	
2nd	CMSX-4	9.6	6.4	0.6	6.4	5.6	1.0		6.5	0.1	3.0	
2nd	TMS-82+	7.7	4.6	1.8	8.6	5.3	0.5		6.4	0.1	2.5	
3rd	CMSX-10	3.0	2.0	0.4	5.0	5.7	0.2	0.1	8.0		6.0	
3rd	TMS-75	12.0	3.0	2.0	6.0	6.0			6.0	0.1	5.0	
4th	MX-4/PWA1497	16.5	2.0	2.0	6.0	5.6			8.3	0.2	6.0	3.0
4th	TMS-138A	5.8	3.2	2.8	5.6	5.7			5.6	0.1	5.8	3.6
5th	TMS-173	5.6	2.8	2.8	5.6	5.6			5.6	0.1	6.9	5.0
5th	TMS-196	5.6	4.6	2.4	5.0	5.6			5.6	0.1	6.4	5.0
6th	TMS-238	6.5	4.6	1.1	4.0	5.9			7.6	0.1	6.4	5.0

\* 独立行政法人物質・材料研究機構 先進高温材料ユニット高性能合金グループ；主任研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

\*\* 独立行政法人物質・材料研究機構環境エネルギー部門；特命研究員

High Temperature Oxidation Properties of Next Generation Ni-base Superalloys; Kyoko Kawagishi\* and Hiroshi Harada\*\* (\*High Performance Alloys Group, High Temperature Materials Unit, National Institute for Materials Science, Tsukuba. \*\*Environment and Energy Materials Division, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: oxidation resistance, nickel-base superalloy, single crystal, oxide, creep

2013年 5月 2日 受理 [doi:10.2320/materia.52.445]

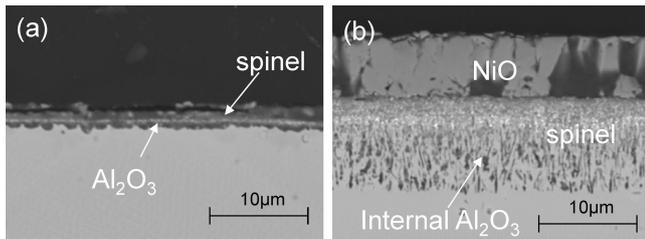


図1 1100°C, 1h 等温酸化後の(a) CMSX-4と(b) TMS-138Aの酸化膜断面<sup>(12)</sup>.

化の速度は遅くなる．よって耐酸化性の高い合金には、この保護的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成する条件が求められる．

(b)は第4世代 Ni 基単結晶超合金 TMS-138A を1100°Cで1時間等温酸化した後の断面観察写真である．Ni が基材中を外方拡散し、表面で酸素と反応して厚い NiO 層を形成している．Ni 基超合金は一般に Al 以外に多くの合金元素を含むため、酸化膜最表面から基材との界面に向かって平衡酸素分圧の高いものから順に様々な酸化物が形成される．NiO の下には NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルを含む複合酸化物層と呼ばれる複雑な混合層が形成されることが多い．基材との界面では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成されるが、この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が十分な厚さの層とならない場合、保護的酸化物として物質の移動を抑制することができないので、Ni 他金属イオンの外方拡散が進み続け、酸化が進行する．図では層を形成せずに internal oxide と呼ばれる方向性を持った特徴的な柱状の内部酸化 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が確認できる．

著者ら<sup>(12)</sup>は、750°Cから1100°Cまでの範囲での等温酸化試験で、第2世代合金は保護的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を形成する酸化機構をとり、第4、第5世代合金はスピネルと NiO を形成する酸化の速い機構をとることを明らかにした．また第3世代合金はそれらを混合した機構をとり、温度が高いほど Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成機構に近くなることがわかっている．

Giggins ら<sup>(13)</sup>は、Ni-Al-Cr 合金の酸化生成物について、合金の組成に対してマップを作製し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成する組成範囲を明らかにすることを試みた．これを実用合金に応用した Suzuki ら<sup>(14)</sup>は、63の実用合金の酸化生成物を観察し Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成合金と NiO 生成合金とに分け、重回帰法を用いて酸化増量の組成依存性を調べた．その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成する合金では Mo, W, Nb は耐酸化性を劣化させることがわかっている．

### 3. 先進合金の耐酸化特性の改善

ジェットエンジンや発電用ガスタービン、航空機の離着陸やタービンの起動・停止などの動作に伴い温度変化が生じるため、タービン翼に用いられる Ni 基超合金の実用化においては、熱サイクル下での繰返し酸化特性を評価することが重要となる．熱サイクル過程では冷却時に酸化膜の剥離が起こり、次のサイクルでの加熱により露出した金属表面がさらに酸化されるため、耐酸化性が劣る材料では重量減少がおこ

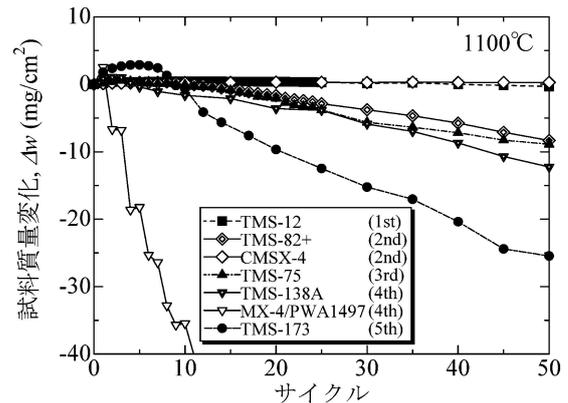


図2 第1-第5世代 Ni 基単結晶超合金の1100°Cにおける繰返し酸化特性<sup>(15)</sup>.

る．図2は第1世代から第5世代までの Ni 基単結晶超合金を用い、1100°Cにおいて1時間サイクルの繰返し酸化特性を評価した結果である<sup>(15)</sup>．第1世代から世代が進むごとに、初期の数サイクルでの重量増加量が多く、また、酸化膜の剥離による重量減少が大きい傾向があることがわかる．

酸化膜と合金基材は熱膨張率が異なるため、冷却過程でひずみが生じる．そのため、酸化膜が厚くなると剥離が起こりやすい．また、スピネルを含む複合酸化物は構造が脆く、この層の内部あるいは NiO や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との界面で剥離が起こる場合が多い．つまり保護酸化膜である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層が形成され酸化速度が小さい材料は、剥離が起こりにくい．また、合金中に通常 ppm オーダーで含まれる S や C などの不純物濃度が高いと、酸化物と基材の界面に偏析し、酸化膜の密着性が低下して剥離しやすくなる．Harris ら<sup>(8)</sup>は、CMSX-4 に La と Y を微量添加して S と反応させ、界面での偏析を抑えて酸化膜の密着性を向上させ、耐酸化性を改善することを試みた．しかし La や Y は casting の際に casting と反応し、添加量に対して歩留まりが低く含有量の制御が困難なため、実用上問題がある．よって合金の casting において極力不純物含有量を下げることが重要であると言える．

合金の世代が進むにつれて耐酸化特性が劣化している理由としては、強化元素として Mo, W などの含有量が増加しこれらが耐酸化性を低下させる元素であること、強化元素含有量の増加に対して耐酸化性を向上させる Cr の含有量が低下していること、などが考えられる．第4世代、第5世代の合金では、1100°Cでは厚い NiO と複合酸化物層を形成するものが多い．これらの合金の耐酸化性を改善するためには Al や Cr などの含有量を増やし、Mo, W などの含有量を減らすことが効果的であるが、合金強度が低下する恐れがある．つまり、析出強化相である γ' 相の体積率、強化元素による固溶強化、添加元素が固溶限を超えた時の有害相の析出、γ/γ' 格子ミスフィットなど、高温強度に寄与する様々な因子を考慮しながら耐酸化特性を改善するための合金組成を設計する必要がある．

Yeh ら<sup>(16)</sup>は第4世代合金 TMS-138A に Si を添加するこ

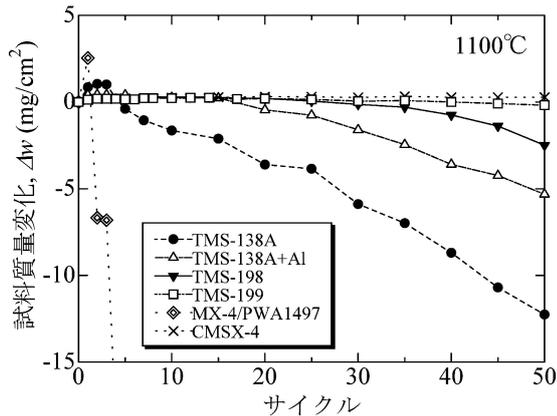


図3 TMS-138AにAl及びCrを添加した合金の1100°C繰り返し酸化特性<sup>(15)</sup>.

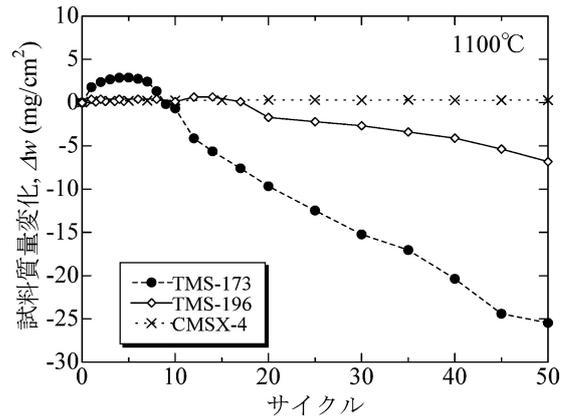


図5 TMS-173とTMS-196の1100°C繰り返し酸化特性<sup>(15)</sup>.

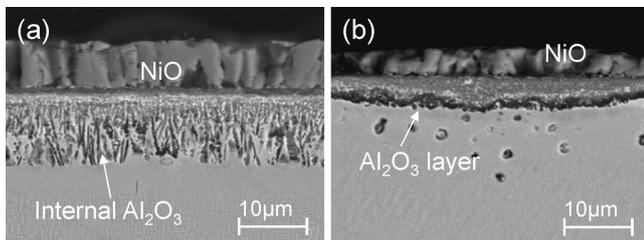


図4 1100°C, 1h等温酸化後の(a) TMS-138 + Al, (b) TMS-198の酸化膜断面<sup>(15)</sup>.

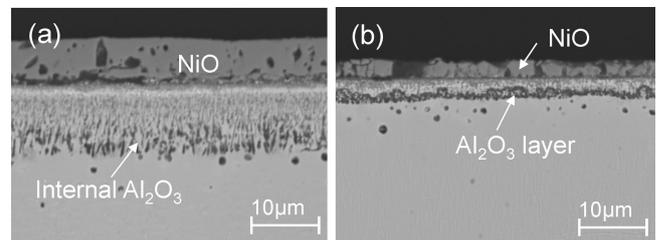


図6 1100°C, 1h等温酸化後の(a) TMS-173, (b) TMS-196の酸化膜断面<sup>(15)</sup>.

とで耐酸化性を改善できることを明らかにした。これはSiを添加することで合金中のAlの活量が大きくなり、 $Al_2O_3$ の生成が促進されるためである。この方法は合金を限定せず利用できる非常に有用な手法である。しかし過度の添加は有害TCP相の析出を生じ、強度の低下につながるため、合金に応じて最適な添加量を検討する必要がある。

物質・材料研究機構が開発した合金設計プログラム<sup>(17)</sup>を用いて強度因子を考慮しながら、合金強度を低下させずにAlとCr量を増やして耐酸化性を改善させた例<sup>(15)</sup>を以下に示す。

図3はTMS-138AにAlを0.5 mass%添加したTMS-138A+Al, Crを1.6 mass%添加したTMS-198, Crを3.2 mass%添加したTMS-199の1100°Cにおける繰り返し酸化試験結果である。Al, Crの添加量を増やすにしたがって耐酸化性が向上し、TMS-199は第2世代合金CMSX-4に近い特性を持つに至っていることがわかる。1100°C, 1hの等温酸化試験後の酸化膜断面を図4に示す。0.5 mass%Alの添加によってinternal  $Al_2O_3$ 生成層とNiOが薄くなり、また1.6 mass%Crの添加によって層状の $Al_2O_3$ が形成されNiO層の厚さが劇的に減少していることが明らかである。これらの合金は、TMS-138Aとほぼ同等のクリープ強度を持つことが確認されている。

第5世代単結晶超合金TMS-173のCr量を増加し、Mo量を減少させた合金がTMS-196である。図5に示すように、1100°Cにおける繰り返し酸化特性は大きく改善されている

ことがわかる。また等温酸化後の酸化膜断面を図6に示す。TMS-196の酸化物/基材界面では $Al_2O_3$ がほぼ層状に形成され、その上の複合酸化物層、NiO層の厚さはTMS-173に比べて大きく減少している。強化元素であるMoの含有量が少ないものの、TMS-196のクリープ強度はTMS-173と同等で、800°Cから1000°Cではむしろ上回っている。

これらの成果から、第4, 第5世代合金の強度を低下させないように強度因子を考慮しながら、合金組成を修正して耐酸化特性を改善することが可能だということが確認された。

#### 4. 次世代Ni基超合金の耐酸化特性

ここまで述べたような耐酸化性向上のための技術を用いて、高温強度と耐酸化特性の双方をバランス良く併せ持つ第6世代Ni基単結晶超合金の開発を行った<sup>(18)</sup>。TMS-238は、TMS-196と同等の高温強度を持ち耐酸化性はさらに向上するように設計した。第5世代超合金は $\gamma$ 相に分配されるReとRuの含有量が高く、従来の合金に比べて $\gamma/\gamma'$ の格子ミスフィットが負に大きいため、高温クリープ時のラフト化が促進され、さらに $\gamma/\gamma'$ 界面の転移網を細くなることで転移の移動を妨げるという強化機構を持つ。表1にあるように、TMS-238の組成は、TMS-196からMoとWを減少させ、CoとTaを増加させたものである。TMS-238の $\gamma/\gamma'$ 格子ミスフィットはTMS-196に比べてやや小さくなっている。このため組織安定性が向上しTCP相の析出が抑制されて、十

分な高温強度を得ることができた。

図7にTMS-238のクリープ特性を、TMS-196他の合金と比較してLarson-Miller Parameterでプロットする。試験条件は800°C/735 MPa, 900°C/392 MPa, 1000°C/245 MPa, 1100°C/137 MPaである。TMS-238の特性は低温高応力下ではTMS-196と同等で、1000°Cではやや劣るものの、1100°Cでは明らかにTMS-196を上回っている。海外の商用合金である、CMSX-4(第2世代)やMX-4/PWA1497(第4世代)に比べるとその優位さは圧倒的である。137 MPaで1000時間のクリープ破断寿命を持つ温度を耐用温度とすると、TMS-238は1117°Cの耐用温度を持つことになる。これは従来の第5世代合金より約20°C高く、現時点で世界最高の耐用温度である。

この合金の1100°C, 1 h 等温酸化後の酸化膜断面図を図8に示す。CMSX-4と同等の厚さのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, スピネルが形成されていることがわかる。図9に示す1100°C繰り返し酸化特性では、MX-4/PWA1497, TMS-138A, TMS-196が酸化膜剥離による重量減少を示しているのに対し、この合金はほとんど剥離を起こさず非常に安定した重量変化を示し、300

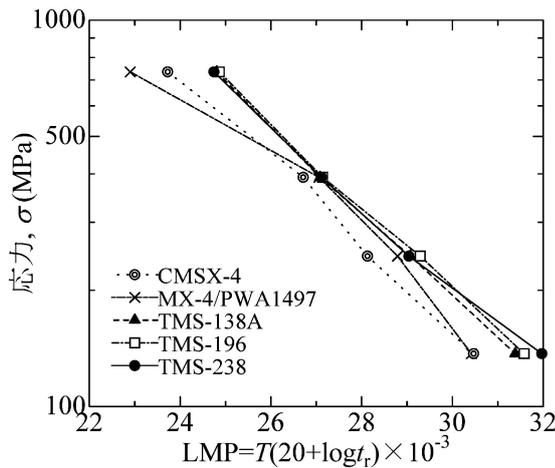


図7 クリープ特性のLarson-Miller Parameterプロット(18)。

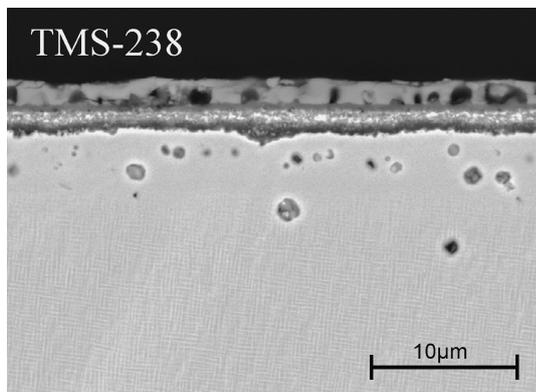


図8 1100°C, 1 h 等温酸化後のTMS-238の酸化膜断面図(18)。

サイクル以降で重量減少を起こしたCMSX-4よりも優れた耐酸化特性を持っていることが明らかになった。TMS-238はCMSX-4よりCr量が少なくMo量が多いためこの点は耐酸化性において不利であると考えられるが、CMSX-4に比べてWが少なくTaが多いこと、Tiを含まないことが、優れた特性を示した理由と推測される。

図10は、様々な合金の1100°Cでのクリープ破断寿命に対して耐酸化性をプロットしたものである。縦軸は著者が独自に提案した次式

$$\text{Oxidation Resistance} = \log \left( \frac{1}{w_1} \times \frac{1}{|w_{50} - w_1|} \right) \quad (1)$$

で定義される。ここで $w_1$ は1100°C繰り返し酸化試験において1サイクル目の重量増加量、 $w_{50} - w_1$ は1サイクルから50サイクルまでの重量変化量である。つまりこの指標は等温酸化速度とサイクル酸化における酸化膜密着性の2つの因子を含んでおり、縦軸が大きいほど耐酸化特性が良好となる。この図でわかるように、第2世代以降の第3, 第4世代の合金開発は、高温強度の向上のみに重点を置いて行われてきた。しかし、近年の耐酸化性改良第5世代合金TMS-196

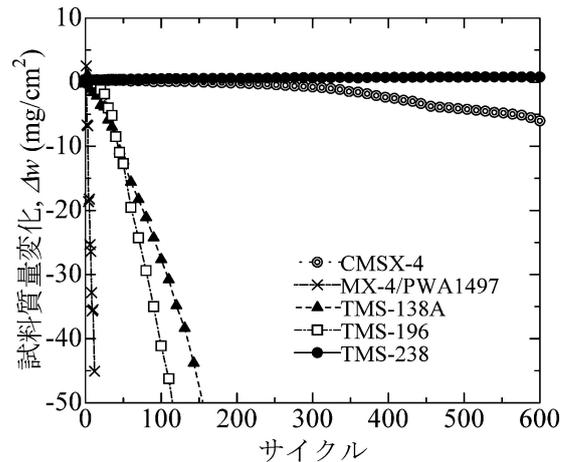


図9 TMS-238の1100°C繰り返し酸化特性(18)。

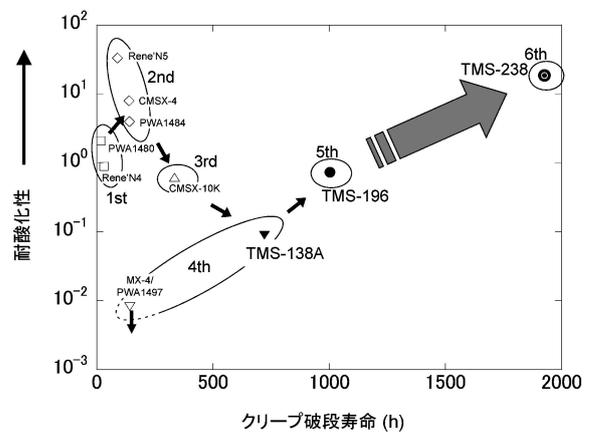


図10 1100°C/137 MPa クリープ破断寿命と1100°C繰り返し酸化特性の関係(18)。

