

10章 WebにLink解説

p.196 世界のニッケルの総使用量

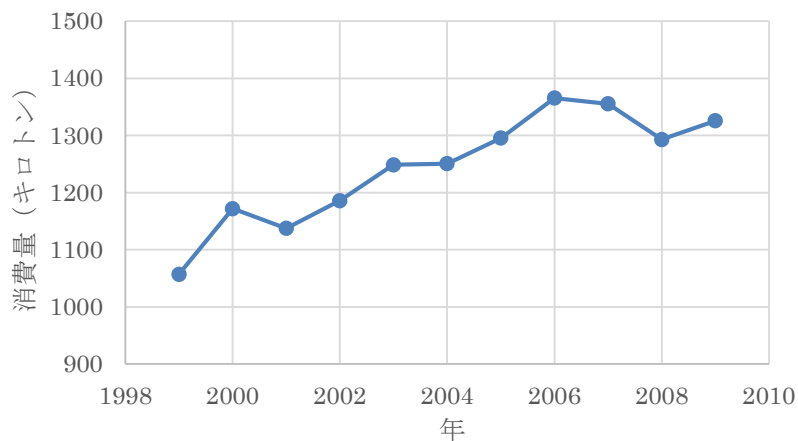


図 10-W1 世界のニッケル消費量の推移 w1)

p.196 ニッケルの価格の推移

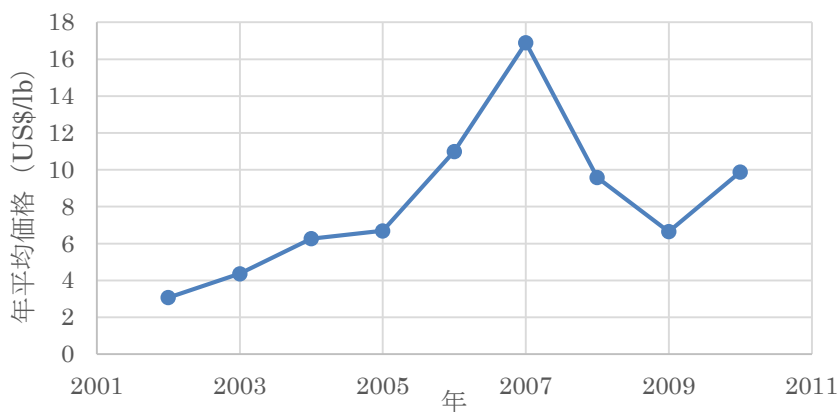


図 10-W2 ロンドン金属取引所におけるニッケル価格の推移 w2)

w1) 以下の文献から作成した：廣川満哉，ニッケルデマンド分析 2011，金属資源レポート，(2011.11) 377-389.

w2) 以下の文献から作成した：佐々木洋治，ニッケルの需要・供給及び価格動向等，金属資源レポート，(2012.1) 475-480.

?? Let's Try !! ??

タービン部の燃焼ガス温度の高温化がガスタービンの全体の効率向上に繋がる要因を熱力学的に説明してみよう！

p. 202 耐熱超合金の開発の歴史

ニッケル基耐熱超合金がガスタービン材料としての地位を確立できたのは、クリープ強度や破壊靱性などの高温下における強度特性が他の材料に比べて高く、さらに、耐酸化性や耐腐食性にも優れていることからである。

一般に、ジェットエンジンや発電用ガスタービンの効率は、タービン部の燃焼ガスの温度に依存し、ガス温度を高温化することが効率向上に繋がる。従って、燃焼ガスに曝されるタービン動翼に用いられるニッケル基耐熱超合金では、その耐熱温度を向上すべく材料開発が行われてきた。ニッケル基耐熱超合金の耐熱温度の変遷を図 10-W3 に示す。初期の鍛造超合金の耐熱温度は 700°C 程度であったが、 γ' 形成元素の添加量を増やすなどの改良により 900°C 程度まで上昇した。しかし、 γ' 相の増加とともに鍛造加工が困難となったため、精密鑄造法が用いられるようになった。精密鑄造技術により、 γ' 相を高体積率で析出させて高温強度を向上することが可能となり、さらに、結晶制御鑄造技術が開発され、現在では耐熱温度は 1100°C を超えるに至った。

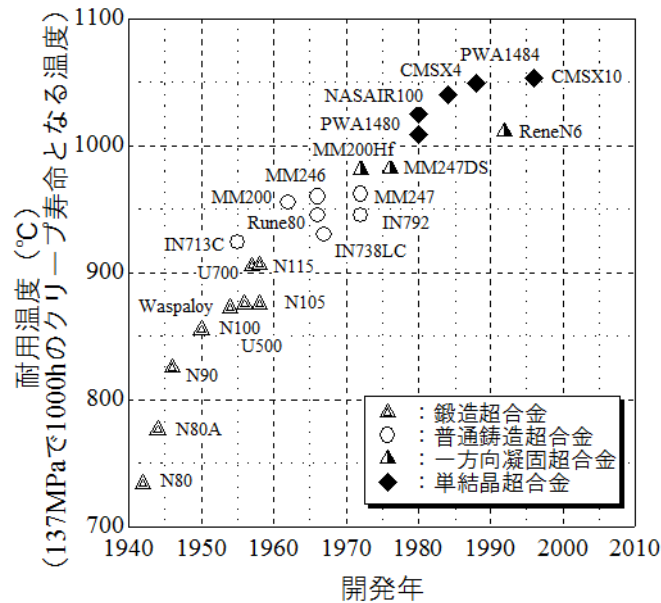


図 10-W3 ニッケル基耐熱超合金の耐熱温度の変遷 w3)

w3) 原田広史, 他, 高温学会誌, vol.33 No.5, (2007) p237 を元に作成.

p.205 単結晶合金の開発の歴史

単結晶超合金は添加元素によって区別され（これを世代と呼ぶ）、第一世代はレニウム（Re）を添加していない合金系である（図 10-W3 中の PWA1480 など）。第二世代（図 10-W3 中の PWA1484 や CMSX-4）では、レニウムを 3%以下添加して第一世代に比べて耐熱温度が向上した。さらに、レニウムを 5~6%添加し、クロムの添加量を減少させた第三世代（図 10-W3 中の CMSX-10 など）が開発されている。一般に世代を重ねるごとに高温強度が高くなるが、耐酸化性が低下するとともに、希少金属の添加量が増えるためコストも高くなる。さらに、ルテニウム（Ru）を添加した第四世代、ルテニウム添加量を 5~6%まで高めた第五世代と単結晶超合金が開発され、我が国の（独）物質材料研究機構で開発された単結晶超合金は世界最高の高温強度を実現した。

p.208 γ' 相と鑄造超合金の高温強度

ニッケル基耐熱超合金と γ 相、 γ' 相の強度の温度依存性を図 10-8 に示す。鑄造超合金中の γ 相は一般的な金属材料と同様に温度の上昇とともに強度が低下するが、 γ' 相は逆温度依存性を示し、これが鑄造超合金の強度の逆温度依存性を支配している。しかし、 γ 相と γ' 相の強度から単純な複合則*^{w4}で予測した強度（図中の $\gamma+\gamma'$ ）に比べて実際の超合金の強度（図中のニッケル基耐熱超合金）は遙かに高強度である。

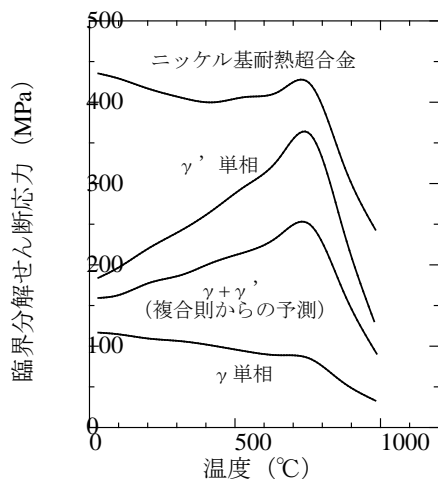


図 10-W4 γ 相と γ' 相の強度の温度依存性と超合金の強度²⁾

ニッケル基耐熱超合金では γ' 相を安定で多量に析出させることにより高温強度が向上し、 γ' 相の体積率が約 65%で高温強度の極大値を示す。さらに、図 10-W5 に示すように、 γ 相（図中の白い部分）と γ' 相（図中の灰色部分）が結晶学的に連続性を保ちつつ格子を大きくゆがま

*w4

工学ナビ

複合材の強度やヤング率を単純な直列モデルや並列モデルとして推定する方法。ここでは、並列モデルとして $\gamma+\gamma'$ 組織の強度を推定した。

2) 以下の文献から作成した：
A.M. Copley and B.H. Kear,
Tras. TMS-AIME, vol. 239
(1967) p.984

*w5

Don't forget

母相の格子定数を a_0 , 析出相の格子定数を a_1 とすると, 格子ミスフィット δ は,
 $\delta = (a_1 - a_0) / a_0$ で表される。

*w6

Don't forget

ラフトとはいかだを意味し, 後述のように析出相が板状に変化することをラフト化と呼ぶ。多くの casting 超合金の格子ミスフィットはマイナスなので, 引張負荷と垂直方向に組織が伸張してラフト組織を形成する。

*w7

Don't forget

ミスフィットが大きくなりすぎると非整合組織となり, クリープ特性が低下する。

*w8

+ α プラスアルファ

Nb は Cb と表記されることもある。

せることにより, 転位の運動が阻害されて高温強度が向上する。 γ 相と γ' 相の境界面近傍の結晶格子のゆがみを表すパラメータとして **格子ミスフィット (lattice misfit)** *w5 が用いられ, 後述のように結晶組織のラフト化*w6 とクリープ強度に大きく影響を及ぼす。ラフト組織の形成は格子ミスフィットに依存し, 格子ミスフィットがマイナスだと引張負荷と垂直な方向へと組織が伸張する*w6。さらに, 格子ミスフィットの絶対値が大きくなるほど, また, 引張負荷が $\langle 001 \rangle$ 方向に作用するとき, ラフト組織を形成しやすくなる*w7。

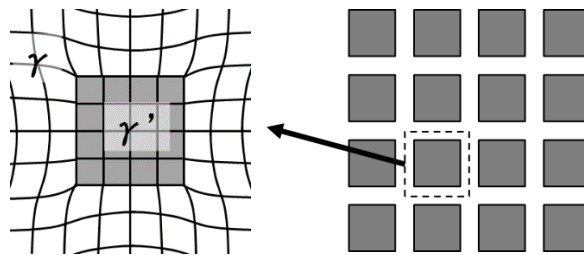


図 10-W5 γ 相と γ' 相の整合析出の模式図

γ' 相の体積率や強度, また, 格子ミスフィットは添加元素とその添加量, さらには, その元素が γ' 相のニッケルとアルミニウムのどちらの格子位置に置換するかが重要となる。図 10-W5 では, γ' 相である Ni_3Al に置換型元素 (X) を添加したときの γ' 相領域の広がりや Ni-Al-X 三元系の Gibbs の三角形上に示している。図中の Ni-X 二元系の線 (三角形の底辺) にほぼ並行に広がる元素は, 例えばコバルトは, Ni_3Al 中のアルミニウム量を変化させずに元素 X が置換することから, Ni_3Al 中のニッケルの位置 (図 10-7 の面心位置) に置換する元素である。一方, X-Al 二元系の線 (三角形の左側の辺) にほぼ並行に広がる元素は, 例えばチタンやニオブ*w8 は, アルミニウムの位置 (図 10-7(b) の頂点) に置換する元素である。図 10-13 に示すように, チタンは多量に添加しても図 10-7(b) のアルミニウム原子の位置に置換して γ' 相を形成し, γ' 相の析出量を増加させるのに寄与することから, γ' 相は, $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ と表記される場合がある。ニオブやバナジウムも同様にアルミニウム原子の位置に置換する元素であり, 一方, コバルトは図 10-7(b) のニッケル原子に置換して 90% 近く固溶ができる元素である。

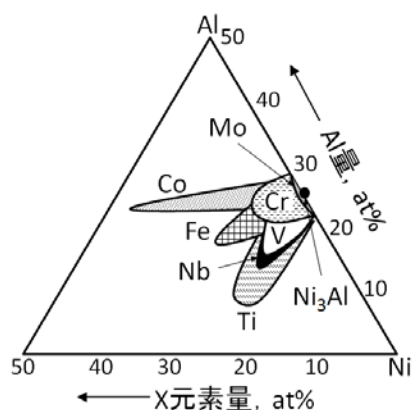


図 10-W5 置 Ni-Al-X 三元系の Gibbs の三角形上に示した換型元素 X の添加量による Ni₃(Al, X)相が形成する領域

p.209 高温強度と時間温度パラメータ

クリープ変形とその結果として生じるクリープ破壊は熱活性過程で温度の上昇によって強度が低下する。一般に、クリープの変形や破壊のメカニズムが大きく変化しない温度域では、温度と時間を等価換算した**時間温度パラメータ (TTP, Time Temperature Parameter)**を用いてクリープ破断寿命が整理する。いくつか提案されている TTP の中で最も用いられる TTP はラーソン・ミラーパラメータ (LMP, Larson-Miller Parameter) で、温度を T (°C), クリープ破断時間を t_r (h) とすると次式で表される。

$$LMP = (T + 273.15)(C + \log t_r)$$

C は定数でデータのばらつきが小さくなるように定めるが、 $C=20$ とする場合が多い。LMP で整理した鑄造超合金のクリープ破断曲線を図 10-w6 に示す*w9。

*w9

Don't forget

負荷応力と破断時間あるいは TTP を両対数グラフで関連付けて示したグラフをクリープ破断曲線と呼ぶ。図で右上に位置するデータが、高強度・長寿命を表している。

*w10

+α プラスアルファ

高温に曝されるガスタービン動翼・静翼は、遮熱コーティングや耐食コーティングが施される。

*w11

+α プラスアルファ

火力発電所に用いられるガスタービンは、蒸気タービンと組み合わされたコンバインドサイクルとして用いられる場合が多く、コンバインドガスタービンと呼ばれている。現在、コンバインドガスタービンの熱効率が60%を超え、我が国の電力供給源の中心となっている。

*w12

+α プラスアルファ

線膨張係数は製造プロセスによって大きく変化させることは出来ない。

*w13

Don't forget

材料の特性が方向によって異なる性質のこと。

一方向凝固超合金や単結晶超合金では、結晶成長方向である<001>方向(翼長手方向)で弾性率が低く、<110>で約1.7倍、<111>で約2.7倍と高くなる。普通鑄造超合金は各方位の平均値となるので、翼長手方向の弾性率を比べると、一方向凝固超合金、単結晶超合金より高い。

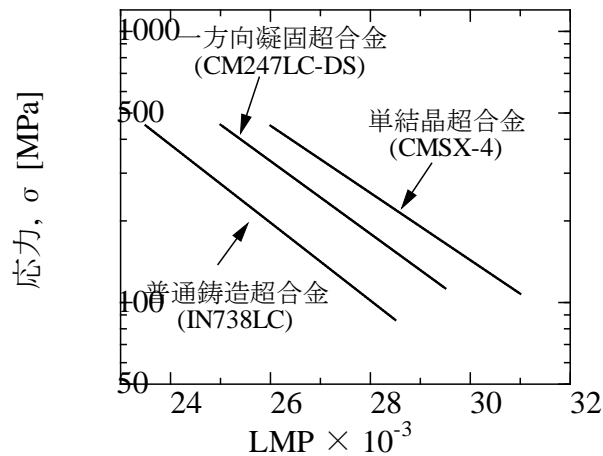


図 10-w6 鑄造超合金のクリープ破断曲線³⁾

3) 日本材料学会 高温強度部門委員会 超合金とそのコーティング材の高温強度評価技術ワーキンググループ 第I期活動成果報告—熱疲労およびクリープ疲労強度を中心に—

ガスタービン動翼は、図 10-w7 のように、燃焼ガスからの熱を遮蔽する**遮熱コーティング***w10と**内部冷却**および表面の**フィルム冷却**が施される場合が多く、そのため翼内部に生じた温度分布により熱応力が発生する。特に、**発電用ガスタービン***w11では、翼自身の寸法も大きく、さらに、電力需要に応じて出力調整や起動・停止が繰り返されるため、熱応力の繰り返し負荷による熱疲労の重要性が増す。温度サイクルと繰り返し応力が重畳する疲労を**熱機械疲労 (TMF, Thermo Mechanical Fatigue)**と呼ぶが、ガスタービン動翼では温度や応力が部位によって異なるので、部位によって温度と負荷の関係が異なる。例えば、ガスタービン動翼のリーディングエッジでは、図 10-w8 に示すような **Out-of-phase** や **Diamond cycle** と呼ばれる負荷形式が重要と考えられている。

ガスタービン動翼中に発生する熱応力は、材料中の温度分布やコーティングによる複合化によって生じる熱膨張量(熱ひずみ)のミスマッチが原因となる。熱応力は生じたひずみに弾性係数を掛けた値と等しくなるので、弾性係数が小さい材料や線膨張係数が小さい材料*w12では熱応力が小さくなり、熱疲労強度も向上する。一方向凝固超合金や単結晶超合金は**異方性***w13を示し、ヤング率が最も低い<001>方向が翼長手方向(遠心力生じる方向)にそろっている。従って、図 10-w9 に示すように、熱疲労強度も普通鑄造超合金に比べ、一方向凝固超合金、単結晶超合金が優れている。

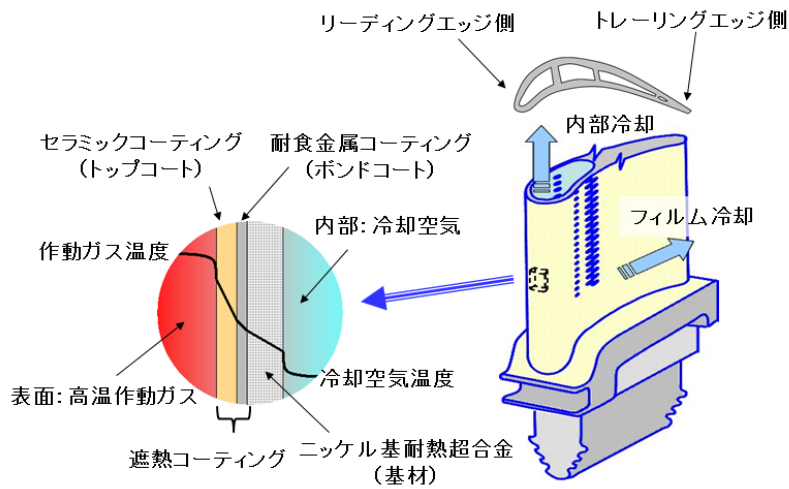


図 10-w7 ガスタービン動翼の構造

*w14

+ α プラスアルファ

TMF のような温度と力学的負荷が重畳する負荷では、材料に生じるひずみの総量（全ひずみと呼ぶ）は、温度変動により生じる熱ひずみと力学的負荷によって生じる力学的ひずみの和となる。

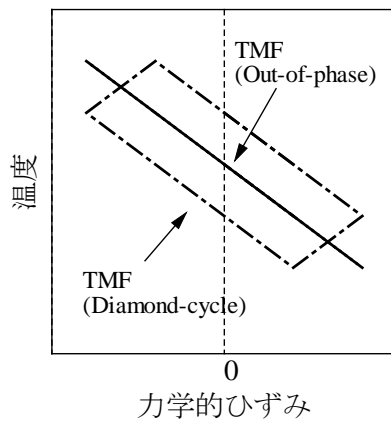


図 10-w8 ガスタービン動翼が受ける代表的な疲労負荷 (力学的ひずみ*w14 と温度の関係)

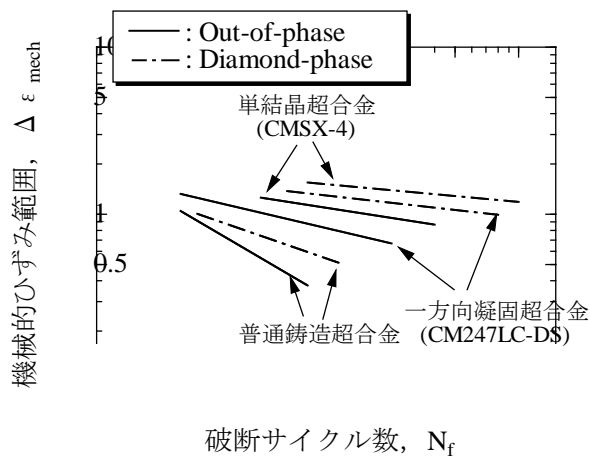


図 10-w9 鋳造超合金の TMF 強度

演習問題 W

10-W1 温度分布によって生じる熱応力について、図 10-w10 に示すような両端が剛体で連結された断面積 A の 2 本の棒の単純モデルを用いて求めなさい。なお、棒のヤング率は 200 GPa 、線膨張係数は $15 \times 10^{-6} \text{ m/m/K}$ とし、基準温度（熱応力がゼロとなる温度）に対して、高温側が $\Delta T_1 = 1000^\circ\text{C}$ 、低温側が $\Delta T_2 = 600^\circ\text{C}$ の温度上昇とする。

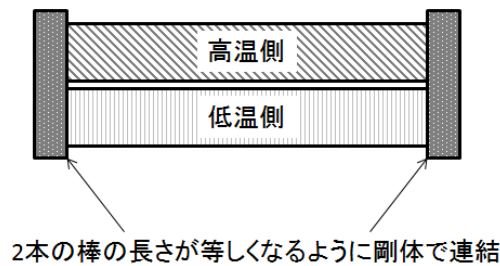


図 10-w10 温度差によって生じる熱応力の計算モデル

10-W2 図 10-w6 に示すクリーブ破断曲線が次の式で近似できるとき、以下の問いに答えよ。

$$\text{CMSX-4:} \quad \sigma = 7.52 \times 10^5 \times \text{Exp}(-0.286 \times \text{LMP} / 1000)$$

$$\text{CM247LC-DS:} \quad \sigma = 1.06 \times 10^5 \times \text{Exp}(-0.330 \times \text{LMP} / 1000)$$

$$\text{IN738LC:} \quad \sigma = 1.02 \times 10^5 \times \text{Exp}(-.309 \times \text{LMP} / 1000)$$

$$\text{LMP} = (T + 273.15)(C + \log t_r)$$

- (a) 温度 $T = 980^\circ\text{C}$ で、 $t_r = 10,000\text{h}$ のクリーブ強度を比較せよ。
(b) 負荷応力 $\sigma = 98 \text{ MPa}$ 、 $t_r = 17,520\text{h}$ (2年) の条件で各材料の耐熱温度 T を求めよ。

p.210 Cr 添加量と耐熱温度の関係

図 10-w11 に IN738 合金を基準としたニッケル基超合金の耐熱温度と Cr 添加量を示す。普通鑄造超合金、一方向凝固超合金、単結晶超合金のいずれも、Cr の添加量を増加させることは耐熱温度の低下に繋がり、Cr 添加量を 5% 増やすと耐熱温度が 30°C 程度も低くなる。このため、Cr の添加量を低減し高温強度を向上させるよう合金開発が行われ、Cr 抑制により低下する耐食性・耐酸化性はコーティングにより補う手法がとられてきた。

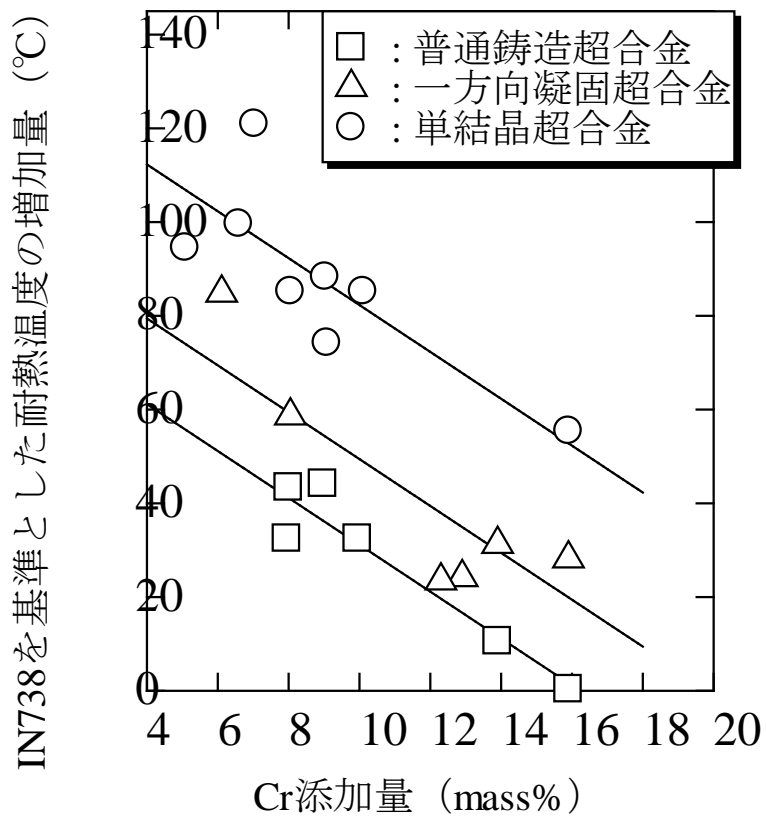


図 10-w11 ニッケル基耐熱温度と Cr 添加量との関係