

特集

エネルギー分野における新材料

耐熱材料の高温ガスタービンへの適用

Application to Advanced Gas Turbine of Heat Resisting Materials

河合久孝*・岡田郁生**

Hisataka Kawai Ikuo Okada

1. まえがき

世界的にエネルギー需要増加の中、省資源、地球環境保全等の観点より高効率コンバインドプラントが増設されるとともに、より高効率なプラントの開発が国内外で鋭意進められている。その中で中心的役割を担うものが、高温ガスタービンであり、高温ガスタービンの熱効率はタービン入口ガス温度（TIT）に大きく依存している。図-1は当社の産業用ガスタービンのTIT、及び熱効率の推移を示したもので、現在1,350℃級ガスタービンが運転されているとともに、1,500℃級ガスタービンの開発が鋭意進められている¹⁾²⁾³⁾。このようなガスタービンのTITの上昇は主にガスタービン高温部品の冷却構造とそれに使用される材料の改良・開発により達成されて来た。一方、出力については高温化とともに著しく大出力化が進み、大容量ガスタービンでは単体出力200MW級となっている。したがって高温化に対処するための材料の改良・開発に加え、高温部品の大型化に伴う、製造面での技術開発も重要となって来た。

ここでは産業用の高温ガスタービンへの適用が予想

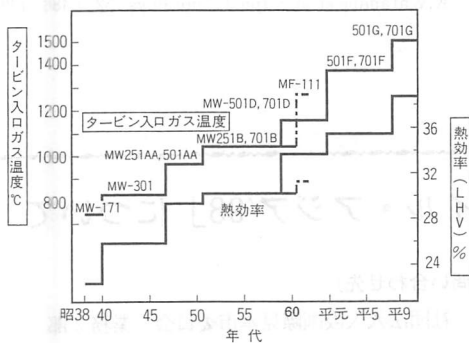


図-1 ガスタービン高性能化の推移

* 三菱重工業(株)高砂製作所タービン技術部主管

** " 高砂研究所材料強度研究室主任

〒676 兵庫県高砂市荒井町新浜 2-1-1

される新しい耐熱材料の開発及び実用化状況について述べる。

2. ガスタービンの高効率化と高温化

ガスタービンの熱効率はTITの高温化による所が大きく、高温化は高温部品の冷却構造とそれに使用される材料の改良・開発によりなされて来た。

図-2にタービン1段動翼の冷却構造の変遷の一例を示す。初期の冷却翼は簡単な対流冷却であったが、高温化に伴ないフィルム冷却、ピンフィン冷却が採用され、1,350℃級ガスタービンでは熱負荷の高い前縁部にシャワーヘッド冷却が適用され、高い冷却効率を得ている。さらに1,500℃級ガスタービンでは全面膜冷却(Full Coverage Film Cooling: FCFC)が適用されている²⁾。

高温部材に使用される材料の開発は航空エンジンのタービン動翼用材料を中心に欧米においてなされて来た。耐熱合金の開発の経過を図-3に示す⁴⁾。Ni基耐熱合金にAl, Tiを添加すると γ' 相 $\{Ni_3(Al,Ti)\}$ が析出し、高温強度改善に極めて有効であるが、真空溶解法の適用により、活性な金属であるAl, Tiの多量添加が可能となり、高温強度が飛躍的に向上した。さらに一方向凝固(DS)合金や、単結晶(SC)合金が開発され高温強度が一層向上している。

コンバインドプラントはガスタービン、排ガスボイ

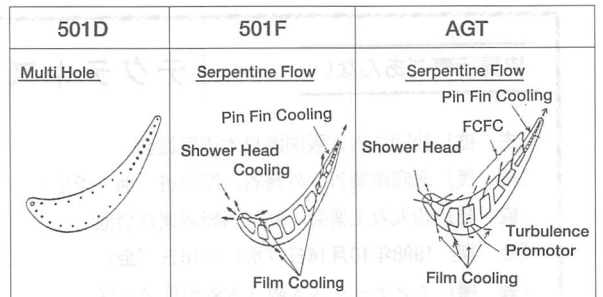


図-2 タービン1段動翼の冷却構造の変遷

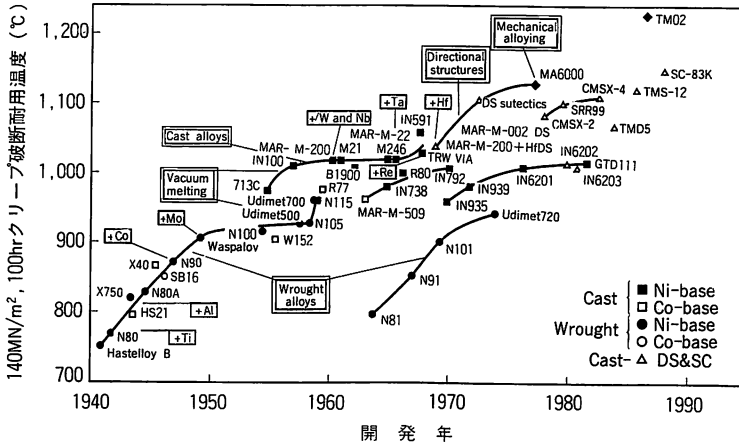


図-3 耐熱合金の開発経過

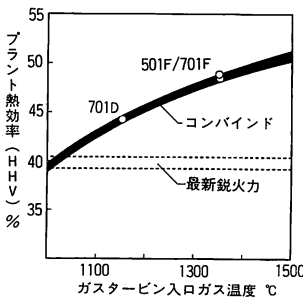


図-4 ガスタービン入口ガス温度とプラント熱効率

ラ及び蒸気タービンより構成されており、ガスタービン出力に加え排ガスボイラの蒸気による蒸気タービン出力も得ている。したがって総合熱効率が著しく高く、高温ガスタービンを用いたコンバインドプラントの熱効率は図-4に示すとおり最新鋭火力に比べ著しく向上し⁵⁾、コンバインドプラントが急速に増えて来ている。

3. ガスタービンの高温化と耐熱材料

3.1 高強度新製造合金

タービン動翼はガスタービンの最重要部品であり、より高温強度の高い材料が要求され、 γ' 相形成元素をより多く添加でき、かつ複雑な冷却構造が可能なNi基耐熱合金製真空精密鋳造翼が使用されている。材料としてはIN738LCが最も多く使用されているが、高温化に対処するために、より高温強度に優れたNi基耐熱合金が要求される。そこで、ガスタービンの運転条件を考慮に入れ高温強度と耐食性を兼ね備えたNi基耐熱合金を開発した^{7) 19)}。そして、本開発合金を高温ガスタービンの動翼として使用している。

(1) 合金設計

Ni基耐熱合金の高温強度はWやMo等の元素による固溶強化と金属間化合物である γ' 相、炭化物による析出強化により得られるが、 γ' 相による析出強化の寄与が大きい。したがって、優れた高温強度を得るためにはAl, Ti等の γ' 相の形成元素を多く添加し、析出量を多くする必要がある。一方ガスタービンに使用する燃料中のS等腐食性成分が引き起こす高温腐食に対しては、従来からCrの添加が非常に有効であることが知られている。

よって、高温強度と耐食性に優れた合金を得るためには、その組成を γ' 相形成元素とCrを多くすれば良いことになるが、両元素を多く添加すると、 σ 相等の脆化相が生成するため、 γ' 相形成元素とCrの添加量のバランスが重要で、これを十分考慮して合金設計を行う必要がある。

上記の基本的考え方を加味したNi基耐熱合金設計

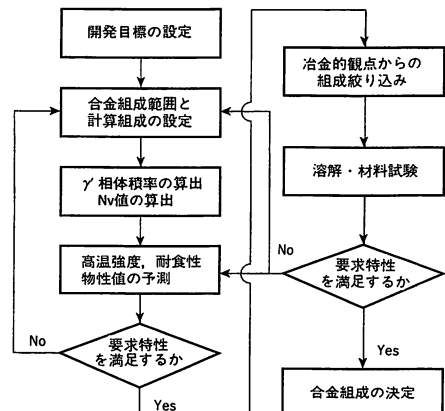


図-5 Ni基耐熱合金設計法

法を図-5に示す。

合金の開発目標はNi基耐熱合金IN738LCと比較して、④クリープ破断耐用温度が25℃以上優れていること、⑤耐食/耐酸化性が同等以上であること、⑥製造性が同等以上であること、とした。

各合金組成について電算機によりクリープ破断強度(760℃, 870℃, 980℃), 引張強度(RT, 650℃, 870℃等), 物性値(比重, 熱定数等)及び耐食性の予測を行った。これら特性の予測には、既存のNi基耐熱合金に関する各種データをもとに統計的手法により重回帰式を作成しこれを用いた。電算機上で要求特性を満足する合金組成を抽出し、さらに、冶金的观点から合金組成を絞込み、これを溶製のうえ各種特性の評価を行った。そして、最終的に最もバランスが取れ優れた特性を有する合金組成を決定した。

(2) 合金の特性と実機適用

選定された合金組成の特徴は、Cr量を約14%, γ' 相形成元素であるAl, Ti, 及びTa量の合計を約11%, かつAl/Ti比を1以上として γ' 相体積率を約56vol%と高めた。同時に固溶強化元素であるMoとW量の合計を約6%と多くした。800℃から1000℃の温度範囲で実施したクリープ破断試験の結果を図-6に示す⁷⁾。これから、本開発合金はIN738LCに比べてクリープ

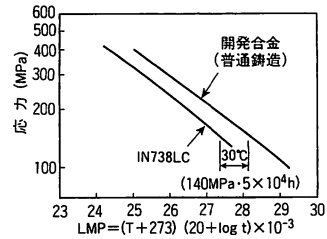


図-6 開発合金のクリープ破断強度

破断強度が高く、クリープ破断耐用温度(140MPa・50,000h)は約30℃上昇しており、開発目標を達成した。また、疲労特性も良好であった。腐食性成分であるS, Na及びVを微量添加した燃料を用いて燃焼ガスによる腐食試験を850℃及び1000℃で実施した結果、開発合金はいずれの温度においても重量変化が少なく、IN738LCより優れた耐食性を示した。

上述のとおり、高温強度と耐食性に優れるNi基耐熱合金が開発できた。本開発合金(MGA1400)を用いて普通鑄造法によりガスタービン動翼を試作・評価した結果、良好な材料特性が確認され、現在当社MF221形及び501DAS形ガスタービンの動翼として実機に適用している。また、本開発合金をベースに開発したDS合金は更にクリープ破断強度が20℃高く、また疲労強度も約1桁向上している。このDS合金はMF

表1 代表的DS, SC及びODS合金の化学成分 *比較合金

区分	合金	Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti	Al	C	B	Zr	Hf	Ni	その他	備考
DS合金	Mar M200+Hf	9	10	-	12	-	2	5	0.14	0.015	-	1.5	Bal.	1Nb	PWA1422
	CM247LC	8	9	0.5	10	3.2	0.7	5.6	0.07	0.015	0.010	1.4	Bal.		Cannon Muskegon
	Rene150	5	10	1	5	6	4	5.5	0.06	0.02	0.02	1.5	Bal.	3Re, 2.2V	GE
	CM186LC	6	9	0.5	8.4	3.4	0.7	5.7	0.07	0.015	-	1.4	Bal.	3Re	Cannon Muskegon
	TMD5	6	9	2	13.5	3	1	4.5	0.08	0.02	0.04	1.3	Bal.		金材研
	IN6203	22	19	-	2.0	1.1	3.5	2.3	0.15	0.01	0.1	0.75	Bal.	0.8Nb	INCO
SC合金	Alloy454	10.0	5.0	-	4.0	12.0	1.5	5.0	-	-	-	-	Bal.		PWA1480
	PWA1484	5.0	10.0	2.0	6.0	8.7	-	5.6	-	-	-	0.1	Bal.	3.0Re	PWA
	NASAIR100	9.0	-	1.0	10.5	3.3	1.2	5.8	-	-	-	-	Bal.		NASA
	CMSX2	7.5	4.0	0.5	7.5	6.0	1.0	5.5	-	-	-	-	Bal.		Cannon Muskegon
	CMSX4	6.2	9.5	0.6	6.5	6.5	1.0	5.5	-	-	-	0.1	Bal.	3.0Re	Cannon Muskegon
	SRR-99	9.0	5.0	-	9.5	2.9	2.2	5.5	-	-	-	-	Bal.		Rolls Royce
	Rene N4	9.0	7.5	1.5	6.0	4.0	4.2	3.7	-	-	-	-	Bal.	0.5Nb	GE
	Rene N5	7	8	2	5	7	-	6.2	-	-	-	0.2	Bal.	3Re	GE
	SC16	16	-	3.0	-	3.5	-	3.5	-	-	-	-	Bal.		ONERA
	AM3	8	5.5	2	5	3.5	-	6	-	-	-	-	Bal.		AUBERT&DUVAL
	SC180	5	10	2	5	8.5	1.0	5.2	-	-	-	0.1	Bal.	3.0Re	
	MDSC-7M	10	4.5	0.7	6	5.4	2	5.4	-	-	-	-	Bal.	0.1Re	三菱金属・電中研
TMS-12	6.6	-	-	12.8	7.7	-	5.2	-	-	-	-	Bal.		金属研	
ODS合金	MA956	10.0	-	-	-	-	0.5	4.5	-	-	-	-	-	74Fe 0.5Y ₂ O ₃	INCO
	MA754	20	-	-	-	-	0.5	0.3	0.05	-	-	-	Bal.	1.0Fe 0.6Y ₂ O ₃	INCO
	MA6000	15	2.0	4.0	-	2.0	2.5	4.5	0.05	0.01	0.15	-	Bal.	1.1Y ₂ O ₃	INCO
	TMO2	5.9	9.7	2.0	12.4	4.7	0.8	4.2	0.05	0.01	0.05	-	Bal.	1.1Y ₂ O ₃	金材研
CC合金*	IN738LC	16	8.5	1.75	2.6	1.75	3.4	3.4	0.12	0.01	0.005	-	Bal.	0.9Nb	INCO

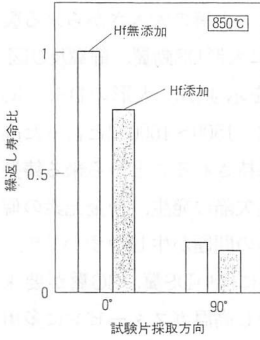


図-7 DS材の高温低サイクル疲労特性に及ぼすHfの影響 (IN38LC)

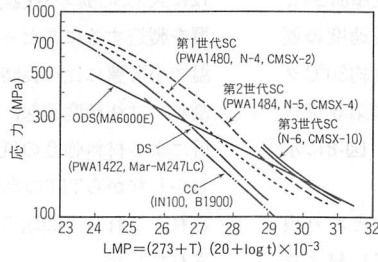


図-8 タービン翼用素材のクリープ破断強度

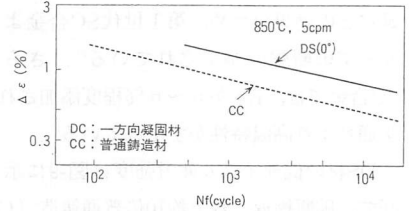


図-9 高温低サイクル疲労強度 (IN738LC)

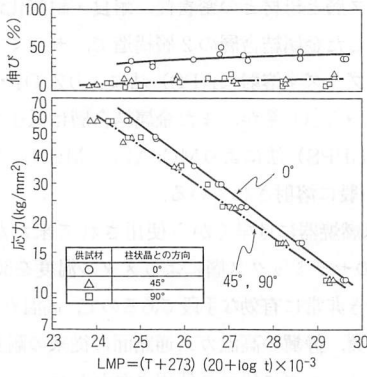


図-10 DS材素材のクリープ破断強度 (CM274LC)

111形及び701F形ガスタービンDS動翼として実機に適用されている⁸⁾。

3.2 結晶制御合金

通常の合金はランダムな結晶方位を持った多数の結晶から成っており、高温使用での破壊の多くは主応力

方向に対し直角方向の結晶粒界で生じている。そこで主応力方向の粒界を無くすることによる特性向上が考えられ、欧米において1960年代後半からDSやSC合金が検討され始めた。これが耐熱合金の飛躍的性能向上へとつながり結晶制御の始まりである。代表的なDS合金とSC合金の化学成分を表1に示す。化学成分上のDS合金の特徴はHfが1%前後添加されていることで、Hf添加は高温での延性を増し、翼製造時の粒界割れを防ぐのに有効である。

Hf添加によりクリープ破断強度は低下し、破断延性は増加する傾向にある。又高温低サイクル疲労特性についてもHf添加により図-7に示すとおり繰返し寿命比が低下する⁹⁾。これはHf添加が共晶γ'相の析出量を増加させ、高温強度に寄与する微細なγ'相の析出量を減少させる傾向にあるためである。

一方SC合金の化学成分上の特徴はC, B, Zr, Hf等の粒界強化元素が添加されていないことである。これらの元素を無くすることにより初期熔融温度を高く

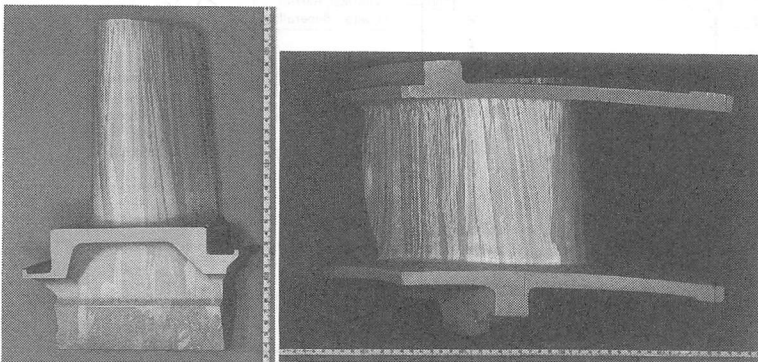


図-11 230MW級ガスタービン用大形DS動・静翼

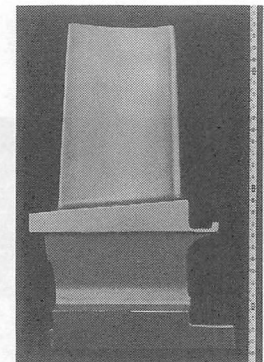


図-12 130MW級ガスタービン用大形SC翼

することが出来るので、溶体化温度を高くして、高温強度に寄与する微細な γ' 相の均一析出を図ることが出来る。第2世代SC合金ではReが3%程度添加され、固溶強化、 γ' 相析出量の増加、 γ' 相成長速度の遅延などの効果のため、第1世代SC合金より約30°Cクリープ破断強度がすぐれている¹⁰⁾。さらに第3世代SC合金では、Reが5~6%程度添加され、図-8に示す通りより高温特性がすぐれている¹¹⁾。

DS材の低サイクル疲労強度は図-9に示すとおり良好で、破断繰返し数で約10倍普通 casting (CC) 材より優れている⁹⁾。これはDS材(0°方向)のヤング率はCC材のそれに比べ約35%低いためである。CM247LC DS材のクリープ破断性質を図-10に示す。柱状晶成長方向に対し0°方向の強度及び伸びはその45°及び90°方向に対し優れている²⁾。DS材の柱状晶成長方向に対する異方性は、ヤング率、高温低サイクル疲労強度において著しく認められるが、熱膨張係数、熱伝導率、高サイクル疲労強度等には認められていない。

DS翼は20年以上前より、またSC翼は10年以上前より航空エンジンには実用されている。ガスタービンにおいても最近、DS翼はGE社の9000EC、F形ガスタービン、三菱のMF111、701F、501G形ガスタービン等の1段動翼に採用されだした^{8), 10)}。一方、SC翼はSiemens社のV84.3A形ガスタービンの1, 2段動翼として使用される計画である¹²⁾。このようにガスタービンでは航空エンジンに比べDS翼、SC翼の実用化が遅い

理由は使用条件以外にコストと翼の大きさから来る製造の難しさがある。図-11に大形DS動翼、静翼及び図-12に大形SC翼の外観写真を示すが、大形のDS、SC翼を製造するにあたっては、1500~1600°Cと言った高温で小形翼に比べ長時間保持されることから来る鑄型割れ、寸法精度確保、鑄造欠陥の発生、合金元素の偏析による材料強度の低下等の問題が生じやすい^{6) 18)}。しかしながらTITの高温化に伴いDS翼、SC翼が要求され、これらの問題を克服し高温ガスタービンに多用されだした。

3.3 遮熱コーティング

遮熱コーティング(TBC)は、遮熱を目的とした熱伝導率が低く熱放射率が高いセラミックス層と、セラミックス層と母材との密着性、耐食・耐酸化性向上を目的とした金属結合層の2層構造で、セラミックス層は大気プラズマ溶射(APS)法により $ZrO_2 \cdot MgO$ 系、 $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ 系が、また金属結合層は低圧プラズマ溶射(LPPS)法によりMCrAlY (M; Ni, NiCo, Co)が一般に溶射されている。

TBCは燃焼器には早くから使用されて来たが、約0.3mmのセラミックス層によりメタル温度を50~100°C低下でき非常に有効な手段であるので、高温ガスタービンの動翼、静翼の高温ガス通路面に従来の耐食・耐酸化コーティングに代わり使用されだした。

TBCの一層の耐久性向上に関する研究として、セラミックス層の電子ビーム物理蒸着(EB-PVD)法による溶射と、金属結合層の耐酸化性改善があげられる。

EB-PVD法によるセラミックス層は図-13に示すと

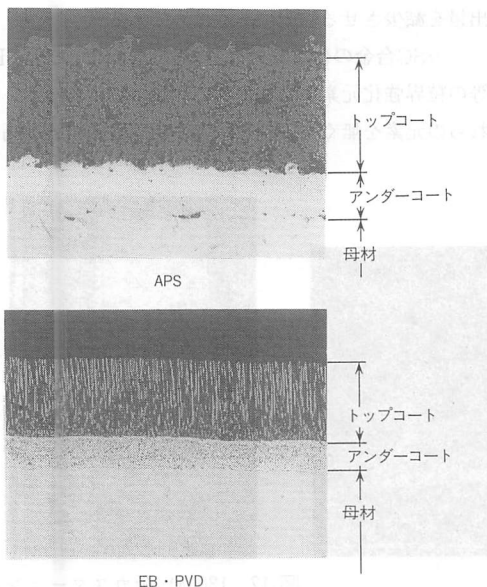


図-13 TBCの断面マイクロ組織

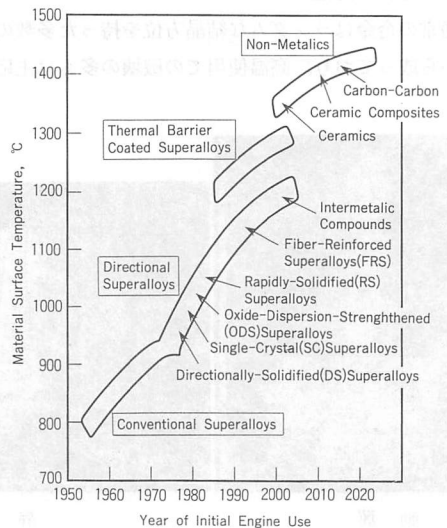


図-14 航空エンジン用高温材料の開発の変遷

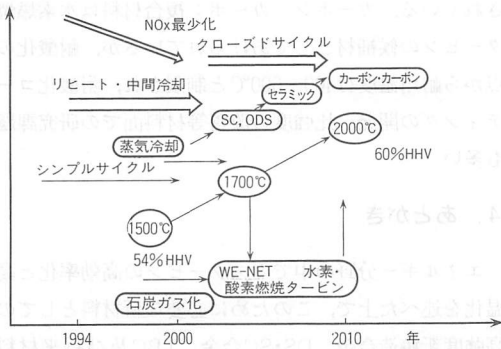


図-15 将来発電システムの予測

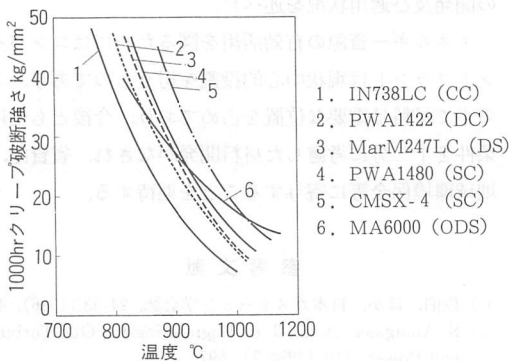


図-16 各種Ni基耐熱合金のクリープ破断強度

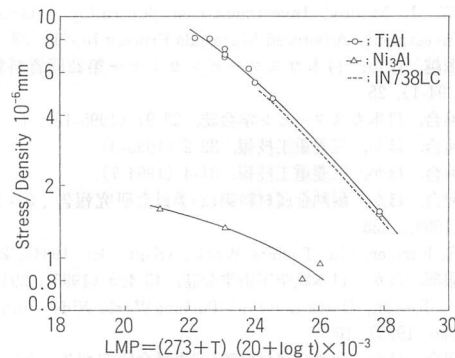


図-17 金属間化合物のクリープ破断強度

おり柱状晶状の組織であり、熱応力が緩和されやすいため従来のAPS法によるそれより耐久性が優れている¹³⁾。しかし、装置が高価で、成膜がAPS法に比べ遅いためコストは高い。EB-PVD法によるTBCは航空エンジンでは既に実用されているが、今後高温ガスタービンにも適用されるものと考えられる。

3.4 将来材料

航空エンジン用材料の開発動向を図-14に示す¹⁴⁾。前述のとおりガスタービンでは航空エンジンに比べ遅れて実用化されて来た。また図-15に示すような将来

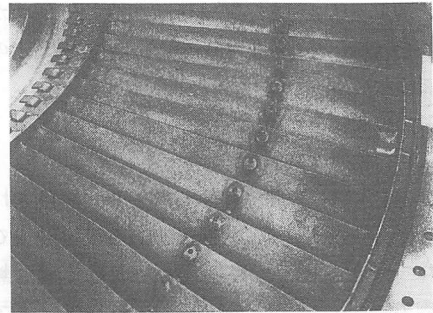


図-18 エンジン試験に供されたTi-Al製航空エンジン低圧タービン翼

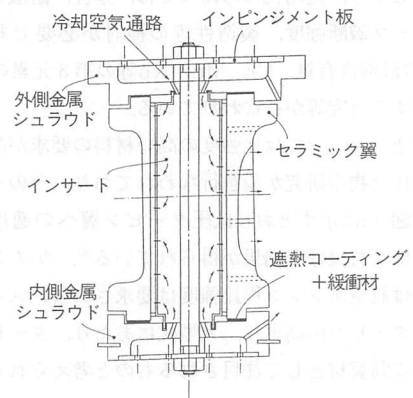


図-19 空気冷却セラミック静翼の組立て構造

の発電システムの予測があり¹⁵⁾、この中には新しい材料があげられている。以下にこれらの材料について述べる。

(1) 酸化物分散強化形 (ODS) 合金

前述のDS合金及びSC合金は、いずれも基本的にはその高温強度を γ' 相に依存しており、高温使用により γ' 相が粗大化し、強度低下を招くので、使用限界温度は約900°Cとされている。これに対し、ODS合金は高温でも安定で微細な Y_2O_3 等の酸化物粒子により高温強度を得ており、優れた高温強度を示すので注目されている。MA6000は微細な Y_2O_3 粒子と γ' 相により強化されたODS合金であり、図-16に示すとおりクリープ破断強度は950°C~1,000°C以上でDS合金及びSC合金より優れている。ODS合金は一部航空エンジンの静翼、燃焼器に使用されている程度で適用例は少なく、ガスタービンにはまだ適用されていない。

ODS合金は、INCO社で開発された機械的合金化技術により製造されるが、これは合金あるいは金属粉末と微細な(200Å)酸化物(Y_2O_3)粉末を高エネルギーボールミル中で、混合、粉碎を繰返すことにより均一に酸化物粒子が分散した合金粉末が出来、これを

焼結，加工，熱処理を行ない材料を製造する。したがって，圧延材料となり，精密鍛造翼のような製造上の自由度は少ない。

(2) 金属間化合物

金属化合物の中でチタンアルミナイド (Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$) は高比強度耐熱材料として注目され，この中でも $TiAl$ は比重が Ni 基耐熱合金の約 $1/2$ で，図-17に示すとおり比クリーブ破断強度も Ni 基耐熱合金と同等であり，実用化の可能性の高い材料として期待されている。その他， $NiAl$ ， $MoSi_2$ 等があげられる。しかし，実用化にあたっては，延性，耐酸化性，クリーブ破断強度，製造性等の検討が必要であり， Al の最適含有量， Cr ， Mn ， Nb 等の第3元素の添加に関する研究等が行なわれている。

航空エンジンでは比強度の高い材料の要求が高く金属間化合物の研究が鋭意行なわれており，その一例として図-18に示すとおり低圧タービン翼への適用試験が実施され良好な結果が得られている¹⁶⁾。ガスタービンでは航空エンジン程比強度は要求されないが，将来，ガスタービンの高温化，大型化にあたり，タービン後段の動翼材として注目されるものと考えられる。

(3) セラミックス

Si_3N_4 ， SiC 系セラミックスは $1,100^\circ C$ 以上での耐熱性，強度が耐熱合金より高く，又セラミックスの中では韌性が高いため，ガスタービン高温部材への適用研究が国内外で鋭意なされて来た。 $TiTi1300^\circ C \cdot 20MW$ 級ガスタービンの燃焼器，静翼，動翼へのモノシク的な SiC ， Si_3N_4 製セラミックスの適用が検討され，静翼については実圧・実温度下での燃焼試験で良好な結果が得られた。しかし， $TiTi1350^\circ C$ 級の金属製ガスタービンが出現し，高温化の面でのセラミックスガスタービンの開発目的は薄れ， $TiTi1500^\circ C$ 級セラミックスガスタービンの開発が続けられた。この使用環境に耐える構造用セラミックスが現状ないため，セラミックス翼を許容できる温度まで下げた図-19に示す冷却翼の開発がなされた¹⁷⁾。これらの研究を通してセラミックスの適用化技術は大幅に向上して来たが，まだ実用化に至っていない。

セラミックスの実用化促進のためには，その信頼性向上を図る必要がある。このための1つとして韌性改善があげられ，セラミックス基複合材料の開発が鋭意なされている。

カーボン は高温強度が約 $2000^\circ C$ まで低下せず，又熱膨張係数，比重が小さいため超高温用材料として注目

されている。カーボン/カーボン複合材料は水素燃焼タービンの候補材としてあげられているが，耐酸化の点から耐用温度は $400 \sim 500^\circ C$ と制限され，耐酸化コーティングの開発，比強度の改善等材料面での研究課題も多い。

4. あとがき

エネルギー分野の中でガスタービンの高効率化と高温化を述べた上で，このために必要な新材料としての高強度新鑄造合金， $DS \cdot SC$ 合金， TBC 及び将来材料としての ODS 合金，金属間化合物及びセラミックスの開発及び適用状況を述べた。

エネルギー資源の有効活用を図るためにはコンバインドプラントは現状中心的役割を担うものであり，この中で材料は重要な位置を占めており，今後とも使用条件を十二分に考慮した材料開発がなされ，省資源，地球環境保全等に寄与することを期待する。

参考文献

- 1) 佐伯，ほか，日本ガスタービン学会誌，24-93 (1996)，43
- 2) S. Amagasa, et al., J. of Engineering for Gas Turbine and Power, 116 (1994-7), 597
- 3) I. Fukue, 1995 Yokohama International Gas Turbine Congress, 95-YOKOHAMA-IGTC-146 (1995)
- 4) W. J. Molloy, Investment-cast Superalloy a Good Investment, Advanced Materials Process 10/90, 23
- 5) 塚越，ほか，日本ガスタービンセミナー第22回資料集('94-1)，25
- 6) 河合，日本ガスタービン学会誌，23-91 (1995-12)，4
- 7) 河合，ほか，三菱重工技報，32-2 (1995-3)
- 8) 河合，ほか，三菱重工技報，31-4 (1994-7)，
- 9) 河合，ほか，耐熱金属材料第123委員会研究報告；34-2 (1993)，223
- 10) R. Farmer, Gas Turbine World, (Sept.-Oct. 1994)，28
- 11) 服部，ほか，日本航空宇宙学会誌，43-495 (1995)，204
- 12) P. Jonson, Diesel and Gas Turbine World Wide, (Jan.-Feb. 1995)，10
- 13) 河合，ほか，耐熱金属材料第123委員会研究報告，36-3 (1996)，447
- 14) D.K.Petrusek, et al., Metal Progress, 302-2 (1986)，27
- 15) 福江，第32回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1995-5)，357
- 16) J. Rösler, et al., Superalloy 1996, 515
- 17) T. Tsuchiya, et al., ASME paper, 95-GT-105, (June 1995)
- 18) S. Stato, et al., ASME Gas Turbine Congress Paper 95-GT-407 (1995)
- 19) 河合，ほか，日本金属学会会報投稿中