

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：30108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18204

研究課題名(和文)ニオブ基合金に適用する超高温対応耐酸化コーティングの創製

研究課題名(英文)Creation of Ultrahigh-Temperature Oxidation-Resistant Coating for Application to Nb-based alloy

研究代表者

齋藤 繁(Saito, Shigeru)

北海道科学大学・工学部・准教授

研究者番号：30382477

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究が提案するコーティングシステムはNb基合金とコーティング間の各元素の相互拡散を抑制する、Re基合金を複層コーティングとした構造を有する。本研究ではテトラアーク式引上炉を用いて合金試料を作製し、熱処理実験後に得られた各合金相の共役組成を実験的に決定し、高温環境において組織安定性を有する耐酸化コーティングの組織と構造について検討した。

本研究結果より、1150℃においてRe-Nb-Al系、Re-Nb-Si系およびRe-Si-Al系各合金相の共役組成を実験的に決定した。

研究成果の概要(英文)：We have proposed a coating system with a duplex layer structure containing a Re-based alloy phase. Using Re-based alloys fabricated by tetra-arc furnace, the tie-line compositions of each phase in a Re-Nb-Al, Re-Nb-Si, and Re-Si-Al systems were experimentally determined.

研究分野：材料工学

キーワード：合金状態図 熱処理 共役組成

1. 研究開始当初の背景

発電用ガスタービン等の熱効率向上を目的に、ニオブ(Nb)基合金はNi基超合金に替わる超耐熱材料として現在開発が進められている。しかし、耐酸化性に極めて乏しいという欠点があり、Nb基合金を実用化するためには耐酸化性に優れたコーティングの開発が必須である。現在、開発が進められているNb基合金への耐酸化性コーティングは、Nb基合金とコーティング間の各元素の相互拡散によるNb基合金の強度低下が指摘されており、特に超高温環境ではこれら相互拡散によるコーティングの劣化が顕在化することが予想される。また、コーティングは材料と雰囲気とに挟まれた構造を有し、このシステム全体が熱力学的により安定な状態へ変化するため、コーティングが長時間にわたってその構造と組成・組織が安定に維持されることが望ましい。そのため、Nb基合金に適用するコーティングの高温組織安定性を明らかにするには、その基礎となる合金状態図を十分に整備する必要がある。合金状態図は材料開発において必要不可欠であり、その重要性から材料の「地図」とも呼ばれている。しかし、Nb(ニオブ)基合金に適用するコーティングシステムの実用化のために必須な合金状態図に関しては全てが網羅・解明されていない。

そこで本研究が提案するコーティングシステムは Al_2O_3 皮膜を表面に形成し、Nb基合金とコーティング間の各元素の相互拡散を抑制する、Re基合金を複層コーティングとした構造を有する。本研究では各合金相の共役(タイライン)組成を実験的に決定し、超高温環境において組織安定性を有するコーティングの組織と構造について検討する。

2. 研究の目的

本研究では、テトラアーク式引上炉を用いて合金試料を作製した後、長時間の熱処理実験を施し、各合金相の共役組成を決定する。また、得られた結果をもとにNb基合金に適用する耐酸化コーティングシステムについて検討することを目的とする。また、材料開発のための新たな合金鑄塊の作製プロセスを提案する。

3. 研究の方法

実験試料は目的の配合組成に各種金属粉末を秤量後、プレス成型装置によりペレット状の試料を作製し、アーク溶解炉を用いてボタン状の試料を溶解した。アーク溶解後の合金試料は、テトラアーク式引上炉を用いて回転引上法により溶解・成長させた。テトラアーク式引上炉は、図1に示すように4本の電極で溶解すると同時に引上軸を引上げ、合金試料を成長させた。

テトラアーク式引上炉で作製した合金試料は炉内を真空雰囲気とした真空熱処理炉にて1150℃または1300℃で長時間保持後に



(a) 溶解



(b) 溶解および引上時



(c) 溶解および引上後

図1 テトラアーク式引上炉を用いた合金試料の作製

急冷した。熱処理実験後の合金試料は樹脂埋め・切断後、EPMAを用いて各元素の濃度分布を測定した。

4. 研究成果

本研究では、テトラアーク式引上装置を用いて合金を溶解し、同時に引上・成長させて作製した合金試料を作製した。図2は、作製し三分割に切断した合金試料を示し、引上軸/引上部、引上部および合金鑄塊からなっている。引上部は、図2に示すように約20mmであり、一方は断面観察用に、もう片方は熱処理実験に供した。図3は、引上部の断面組織写真一例を示す。断面組織写真より、引上部には白色相と灰色相が確認でき、従来のアーク溶解法では得ることができなかった粗大な組織を形成することができた。これら作製した合金試料は1150℃で1200時間および1300℃で1500時間それぞれ保持した後に急冷し、各元素の濃度分布から各相の共役組成を決定した。



図2 本研究で作製した合金試料

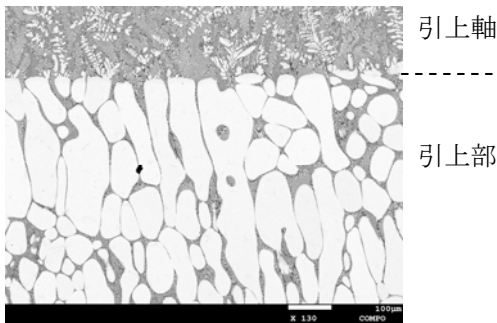


図3 引上部の断面組織写真

図4は、1150℃における Re-Nb-Al 三元系合金状態図を示す。これらの結果より、 δ 相と共役関係を有する χ 相の Al 濃度は約 1at% であるのに対し、Re を固溶する NbAl₂ 相と共役関係を有する χ 相の Al 濃度は約 20at% まで増大する。Re-31at%Nb-37at%Al の組成を有する χ 相と予想される合金相は、Re をわずかに固溶する NbAl₃ 相および Nb をわずかに固溶する ReAl₂ 相とそれぞれ共役関係を有し、三相三角形を形成することが明らかとなった。また、1300℃における Re-Nb-Al 三元系合金では、Re-18at%Nb-1.5at%Al の組成を有する χ 相と共役関係を有する δ 相 (97at%Re、1.7at%Nb) の Al 濃度は 0.4at% であり、Al 固溶量が非常に小さいことが明らかとなった。したがって、Nb-Al 合金中の Al 濃度は Nb 固溶体相 (約 8at%) または Nb₃Al 相 (約 20at%) まで抑えたとともに、 δ 相をコーティング層として Nb 基合金上に形成する必要があると考えられる。

一方、1150℃における Re-Nb-Si 三元系合金では、Re-33at%Nb-35at%Si の組成を有する合金相と共役関係を有する χ 相 (72at%Re、15at%Nb) の Si 濃度は約 12at% であった。また、1150℃における Re-Si-Al 三元系合金では、Re-43at%Si-32at%Al の組成を有する合金相と共役関係を有する Re 基合金相 (53at%Re、46at%Si) の Al 濃度は約 0.2at% であるのに対し、Re-54at%Si-22at%Al の組成を有する合金相と共役関係を有する Re 基合金相 (22at%Re、69at%Si) であった。すなわち、Re-Si 合金相

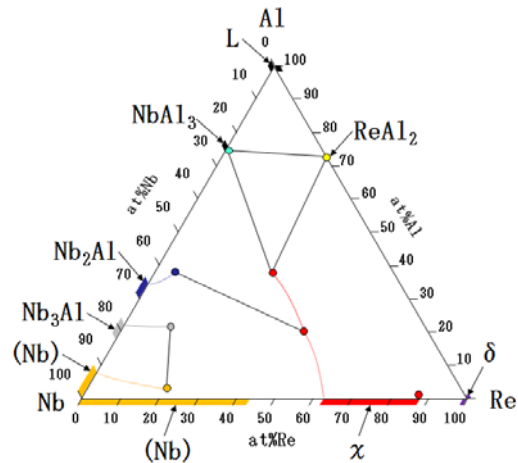


図4 1150℃における Re-Nb-Al 三元系合金状態図

中の Si 濃度が増加すると Al 濃度が増加する。以上の結果から、本研究で提案する組織安定性を有した耐酸化コーティングは Nb 基合金上に各元素の拡散を抑制するための Re-Nb 系 χ 相皮膜を内層に、 χ 相と共役関係を有する Re-Si-Al 合金相を外層に形成させた構造である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① 齋藤繁、高島敏行、見山克己、成田敏夫、Cr 拡散浸透処理による Nb 基材上に形成した Re-Nb 系 χ 相皮膜の層構造、日本金属学会誌、査読有、第 80 巻 6 号、2016、pp. 350-354
DOI: doi:10.2320/jinstmet. J2015068

[学会発表] (計2件)

- ① 齋藤繁、高島敏行、見山克己、成田敏夫、純 Nb 上に形成する Re-Nb 系合金層への Al および Si の固溶挙動 - 1300℃における Re-Nb-Al 系および Re-Nb-Si 系各相の共役組成 -、日本金属学会、2017年3月
- ② 齋藤繁、高島敏行、見山克己、成田敏夫、テトラアーク式引上炉を用いた Re-Cr-Ni 合金試料の作製および熱処理後に急冷した合金試料の断面組織、日本金属学会、2015年9月

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]
ホームページ等
<https://www1.hus.ac.jp/~zairyo-system/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 繁 (Saito, Shigeru)
北海道科学大学・工学部・准教授
研究者番号：30382477

(2) 研究協力者

成田 敏夫 (Narita, Toshio)