

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：30108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06865

研究課題名(和文)ニオブ基合金に適用する耐高温酸化性表面改質層の形成と状態図データベースの構築

研究課題名(英文) Formation of high-temperature oxidation-resistant surface-modification layer applied to Nb-based alloy and the Construction of Phase Diagrams

研究代表者

齋藤 繁 (Saito, Shigeru)

北海道科学大学・工学部・教授

研究者番号：30382477

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、耐熱合金上に複層構造の表面改質層を形成し、熱サイクル酸化試験(1100℃：45 min 室温：15 min、大気中)を行い、コーティングの耐酸化性と組織および層構造の変化について検討した。表面改質層を形成したコーティング試験片は良好な熱サイクル酸化特性を有した。これら層構造の変化挙動を状態図上の組成経路で適正に表現することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案する表面改質層とは、耐熱合金上に施したコーティング層が熱サイクル酸化試験中に層構造が変化するが、層構造の変化とともに各元素の相互拡散抑制とアルミナ保護皮膜の形成・維持を両立した、“自己形成コーティング”のことをいう。本研究では拡散浸透処理と熱処理を組合せた低コストで簡易的なコーティングプロセスを採用し、表面改質層の形成させた。耐熱合金と表面改質層、さらにアルミナ保護皮膜はいずれも異相であるため、これらの組合せや形成過程を合金状態図上に組成経路として記述し、表面改質層の構造変化を明確に表現することができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we formed the surface modification layers consisting of a multilayered structure on the heat-resistant alloys, and performed a thermal cycle oxidation test (1100℃：45 min room temperature: 15 min, in air). The thermal cycle oxidation properties and oxidation resistance of the coating during thermal cycle oxidation and the changes in the structure and layer structure were investigated. The coated specimen exhibited excellent thermal cycle and oxidation resistance characteristics. These changes in the layer structure could be effectively represented by composition paths in phase diagrams.

研究分野：材料工学

キーワード：表面改質層 熱サイクル酸化 合金状態図 自己形成 組成経路

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1)ニオブ(Nb)基合金は高融点、高温強度に優れ、Nbの密度はニッケル(Ni)の密度に近いので、Ni基超合金の耐熱性を超える次世代耐熱材料として期待されている。しかし、Nb基合金の開発は現在進められているが、耐高温酸化性に極めて乏しいという欠点があり、実用化するためには耐高温酸化性に優れたコーティングの適用が不可欠である。一方、耐熱合金側から見た際に“異物”であるコーティングと耐熱合金間では各元素の相互拡散により合金強度が低下するとともに、高温環境ではこれら相互拡散によるコーティングの耐酸化性劣化が顕在化すると予想される。

(2)本研究では、耐高温酸化性付与に不可欠なアルミナ(Al_2O_3)保護皮膜の形成・維持する表面改質層を耐熱合金上に形成し、ガスタービンやジェットエンジンの実使用環境を想定した熱サイクル酸化試験を行い、表面改質層の適正化とその劣化挙動を解明する。

(3)耐熱合金上に形成させた表面改質層は、コーティングプロセスの確立、耐熱サイクル酸化性、組織安定性という観点から実験的に検討する。

2. 研究の目的

(1)本研究で提案する表面改質層とは、耐熱合金上に施したコーティング層が熱サイクル酸化試験中に層構造が変化するが、層構造の変化とともに各元素の相互拡散抑制とアルミナ保護皮膜の形成・維持の両立を可能とする、“自己形成コーティング”のことをいう。特に、実用化されたコーティングプロセス(プラズマ溶射や電子ビーム物理蒸着)ではなく、本研究では拡散浸透処理と熱処理を組合せた低コストで簡易的なコーティングプロセスによって耐熱合金上に表面改質層の形成することを目的とする。

(2)拡散浸透処理と熱処理を組合せたコーティングプロセスで表面改質層を形成し、熱サイクル酸化条件下(1サイクルは1100で45分保持後 常温で15分保持、大気中)で熱サイクル酸化試験(目標回数:1000回以上)を行い、表面改質層の適正化とその劣化挙動を解明する。

(3)合金設計を行うための基礎となる合金状態図をもとに、耐高温酸化性と組織安定性を有するコーティングシステムを提案する。

3. 研究の方法

(1)テトラアーク式引上炉およびアルゴンアーク溶解炉を用いた合金試料の作製は、合金試料の均質化熱処理実験を行い、断面組織観察および組成分析を詳細に行った。得られた結果をもとに実験状態図を作成した。

(2)拡散浸透処理と熱処理を組合せたコーティングプロセスを用いて、耐熱合金上に表面改質層の形成し、熱サイクル酸化条件下(1サイクルは1100で45分保持後 常温で15分保持、大気中)で熱サイクル酸化試験を行った。熱サイクル酸化試験後のコーティング試験片は微細組織観察および組成分析を詳細に行った。得られた結果をもとに、合金状態図上に組成経路として記述し、熱サイクル酸化試験における表面改質層の構造変化を検討した。

(3)本研究で得られた研究成果をもとに、耐熱合金に適用する表面改質層の適正化とその劣化挙動について検討した。

4. 研究成果

(1)テトラアーク式引上炉およびアルゴンアーク溶解炉を用いて合金試料を作製し、1150で長時間の熱処理実験後に急冷した試料の断面組織観察および組成分析を行った結果、本研究成果の一例として図1に示すような1150におけるNb-Re-Si三元系合金状態図を作成した。これらの結果より、各相の二相タイライン組成および三相共存領域を明らかにするとともに、新たな知見としてNb-Re-Si三元化合物相が形成されることを明らかにした。

(2)Nb基合金としてNb-Si元系に着目し、Nb固溶体および Nb_5Si_3 相への第三元素(X=W、Mo、Ti、Cr、Al、Pt、Re)添加による1150の固溶挙動を明らかにした。特に、 Nb_5Si_3 相中へのAl量およびPt量はNb量一定方向に、一方、W量、Mo量、Ti量はSi量一定方向にそれぞれ増加する傾向を示した。また、Cr量およびRe量は共存する相が異なっても固溶量はいずれも小さい。これらの結果より、基材を構成する各相に対して固溶しやすい元素、または固溶しにくい元素を明確に区分することができた。そのため、表面改質層の最適構造を選定するために有用な情報を得ることができた。

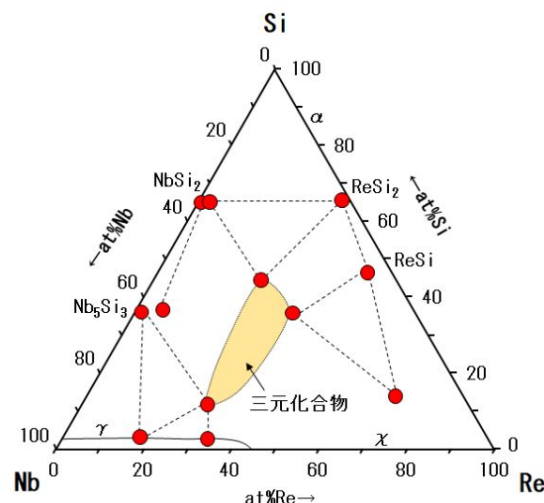


図1 1150におけるNb-Re-Si三元系合金状態図

(3) 図2は、熱サイクル酸化試験における各試験片の酸化量のサイクル数依存性を示し、縦軸は酸化量(単位面積あたりの重量変化量)、上軸はサイクル数、下軸はサイクル数の平方根をそれぞれ表している。これらの結果より、表面改質層を施していない試験片(基材のみ)は50サイクル付近から徐々に酸化量が減少し、その後は100サイクル付近から急激に減少した。一方、表面改質層を形成させた試験片は75サイクル付近まで徐々に酸化量が減少した後、1100サイクルまで酸化と酸化皮膜の剥離を繰り返しながら、ほぼ一定の酸化量を維持していた。その後、酸化量は減少傾向を示し、最終的に急激な酸化量減少のサイクル数依存性を示した。また、表面改質層の有無による耐酸化性を酸化量が -10 mg/cm^2 に達した際のサイクル数で比較すると、表面改質層を施していない試験片では191サイクル数であるのに対して、表面改質層を形成させた試験片では1346サイクル数であり、優れた耐熱サイクル酸化特性を示していることがわかる。

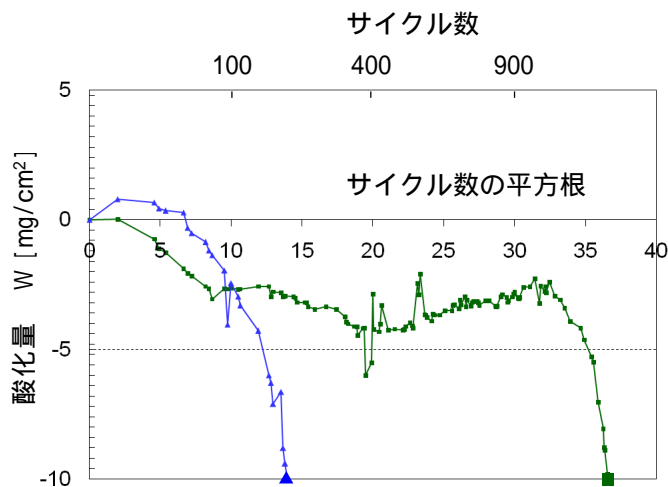
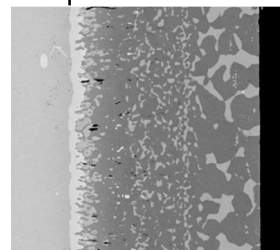


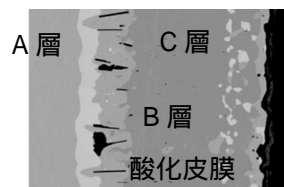
図2 熱サイクル酸化試験における各試験片の酸化量のサイクル数依存性

(4) 図3は、表面改質層を形成させた試験片の断面組織写であり、(a)は熱サイクル酸化試験前、(b)は100サイクル後、(c)は400サイクル後、(d)は900サイクル後をそれぞれ示している。熱サイクル酸化試験前と比較すると、100サイクル後では図中の矢印で示すように耐熱合金側から表面改質層の表面に向かってA層/B層/C層からなる三層構造になっており、最表面には酸化皮膜が形成されている。400サイクル後では、耐熱合金と表面改質層との界面が不明確となっており、D層/E層/F層から構成されている。900サイクル後では、耐熱合金と表面改質層との界面が400サイクル後の結果と同様に不明確となっている。最表面には、400サイクル後および900サイクル後においても酸化皮膜が形成されている。したがって、耐熱合金に拡散浸透処理と熱処理で形成した表面改質層は熱サイクル酸化試験によって各層は消長を経て耐熱合金に同化されることを示した。

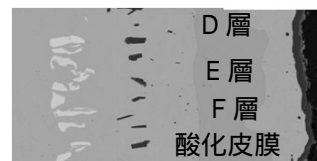
耐熱合金 | 表面改質層



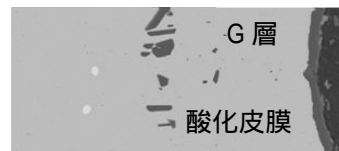
(a)熱サイクル酸化試験前



(b)100 サイクル後



(c)400 サイクル後



(d)900 サイクル後

(5) 熱サイクル酸化試験による各層の構造の変化は、合金状態図上に組成経路として記述することによって説明することができると考えた。一例として、本研究で用いた耐熱合金はNi-Cr-Fe-Mo系であり、Alを含む5元系とすると、Ni-Cr-FeとNi-Cr-Alの三元系合金状態図をそれぞれ用いた。各サイクル後における各層中の濃度をプロットし、組成経路を矢印で示した結果、以下のような傾向が見られた。

- ・100サイクル後では、Ni-Cr-Fe系相(A層) 相(B層) Ni-Cr-Al系相(C層)の拡散経路として示された。
- ・400サイクル後では、Ni-Cr-Fe系相(D層) Ni-Cr-Al系相(E層) Ni-Cr-Fe系相(F層)の拡散経路として示された。
- ・900サイクル後では、Ni基耐熱合金と表面改質層の同化がさらに進行し、Alを固溶したNi-Cr-Fe系相(G層)に変化した。400サイクル後に残存していた相(E層)中のAlが耐熱合金側に拡散し、さらに合金元素が表面改質層側に拡散し、相の分解が進行したと考えられる。

(6) 本研究では、ガスタービンやジェットエンジンの実使用環境を想定して熱サイクル酸化試験を実施し、熱サイクル特性について評価した。今後の研究では耐熱サイクル酸化性の観点に加え、表面改質層の構造の変化が耐熱合金の機械的特性に及ぼす影響について検討する予定である。

図3 表面改質層を形成させた試験片断面の顕微鏡組織

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 齋藤繁, 高島敏行, 堀内寿晃, 三浦誠司, 成田敏夫	4. 巻 82
2. 論文標題 テトラーク引上炉を用いて作製したNb-Re-Si合金の断面組織と1150 における等温断面図の検討	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 409 ~ 414
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.JAW201808	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Saito Shigeru, Takashima Toshiyuki, Horiuchi Toshiaki, Miura Seiji, Narita Toshio	4. 巻 60
2. 論文標題 Investigation of the Cross-Sectional Structure and Isothermal Section at 1150 °C of a Nb?Re?Si Alloy Fabricated Using a Tetra-Arc Furnace	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 611 ~ 615
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018396	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 齋藤繁, 林重成, 成田拓郎, 加藤泰道, 大塚元博, 荒真由美, 成田敏夫	4. 巻 83
2. 論文標題 Ni 基耐熱合金への拡散バリアコーティングの形成と サイクル酸化特性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 372 ~ 377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.2320/jinstmet.JAW201906	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鬼塚祐樹, 齋藤繁, 堀内寿晃, 見山克己, 三浦誠司, 成田敏夫
2. 発表標題 テトラーク式引上炉を用いて作製したNb-Re-Si合金の断面組織観察と1150 における各相の共役組成
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤繁, 林重成, 大塚元博, 成田拓郎, 加藤泰道, 成田敏夫
2. 発表標題 ハステロイ-X合金への拡散バリアコーティング形成と熱サイクル酸化特性
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鬼塚祐樹, 齋藤繁, 堀内寿晃, 見山克己, 三浦誠司, 成田敏夫
2. 発表標題 テトラーク式引上装置を用いて作製したNb-45at%Re-40at%Si合金の断面組織観察と1150℃における等温状態図の検討
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤繁, 堀内寿晃, 高島敏行, 三浦誠司, 成田敏夫
2. 発表標題 テトラーク引上炉を用いて作製したNb-Re-Si合金の断面組織と1150℃における等温断面図の検討
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2017年～2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

北海道科学大学工学部機械工学科材料システム研究室ホームページ
<https://www1.hus.ac.jp/~zairyu-system/>
 北海道科学大学研究者データベース
<https://labs.hus.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----