

機関番号：32706

研究種目：基礎研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560679

研究課題名 (和文) 耐水蒸気酸化性耐熱合金の基礎研究

研究課題名 (英文) Basic research on oxidation resistance of heat-resisting alloys in water vapor

研究代表者

天野 忠昭 (AMANO TADAAKI)

湘南工科大学・工学部・教授

研究者番号：10005978

研究成果の概要 (和文)：耐水蒸気酸化性耐熱合金の基礎的知見を得るためアルミナ生成合金に希土類元素または貴金属を添加した。0.5%の白金添加合金ではアルミナスケールの密着性が改善された。0.5%のイットリウム添加合金では昇温と冷却を繰り返すサイクル酸化においてもアルミナスケールの密着性が改善された。このスケール/合金界面では  $Y_3Al_5O_{12}$  粒子が合金内に突き出す keying 効果によりスケールの密着性が改善されるものと考えられる。

研究成果の概要 (英文)：In order to clarify the oxidation resistance of heat-resisting alloys in water vapor, rare earth and noble metal were added to alumina-forming alloy. The oxide adherence of the alloy with 0.5mass% platinum addition was markedly improved. The oxide adherence of the alloy with 0.5mass% yttrium addition was also improved even cyclic oxidation. It is suggested that the addition promotes a keying effect via  $Y_3Al_5O_{12}$  oxide pegs at the oxide/alloy interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,300,000	0	1,300,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,300,000	600,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：水蒸気酸化，耐熱合金，アルミナ，白金，イットリウム，スケールの密着性，スケールの微細構造

## 1. 研究開始当初の背景

耐熱合金の高温酸化挙動を明らかにし，時代の要請に応えるべく更なる高温で使用可能な耐高温酸化性耐熱合金開発についての知見を得ることを目的とする。本研究では特に水蒸気を含む高温酸化性雰囲気における新材料開発についての基礎的知見を得たい。

近年，エネルギーの有効利用，石油代替エネルギーの開発，地球環境の清浄化等の観点から，より高温で使用可能なガスタービン，ジェットエンジン，石油液化・ガス化装置，自動車排ガス浄化装置，ゴミ焼却炉等に用いられる耐熱合金の高温酸化に関する研究が盛んに行なわれている。耐熱合金としては合金表

面に生成するスケールによりアルミナ生成耐熱合金およびクロミア生成耐熱合金が実用に供されている。アルミナ生成耐熱合金はアルミナ中のイオンあるいは元素の拡散速度がクロミア中のそれらよりも遅いことからクロミア生成耐熱合金より高温で使用されている。しかしながら，アルミナスケールは冷却過程でしばしば剥離するという欠点を有している。筆者はこれまでに Fe-20Cr-4Al およびこれに微量の活性元素 (Sc, Y, La, Pr, Gd, Ho, Er, Ti, Zr, Hf) を添加し，次いでスパッターリングにより活性元素酸化物で被覆したアルミナ生成耐熱合金およびクロミア生成耐熱合金の高温酸化挙動を調べた。この中で特に希土類元素の添

加、並びに希土類酸化物被覆が耐高温酸化性改善に寄与することを明らかにしてきた。また微量の貴金属元素 (Pd, Ir, Pt, Au), Y または Lu を添加したアルミナ生成耐熱合金 (Fe-20Cr-4Al) を作製し、酸素中、1273 ~ 1673K で 5 時間までの酸化実験を行い、これらの合金の耐高温酸化性を明らかにしてきた。ここ数年間にわたっては上記の微量貴金属, Y, Lu さらに微量貴金属 (Pd, Pt) と Y を複合添加したアルミナ生成耐熱合金を始め、帯域溶融法による硫黄除去合金、硫黄を添加した硫黄含有合金等について水蒸気酸化実験 (酸素中に水蒸気を導入した雰囲気) を開始し、種々の新しい知見を公表し、現在もなお鋭意研究を実施している。これらの中で貴金属と Y を複合添加した合金の耐高温水蒸気酸化性が優れている可能性を示したものの詳細はまだわからない。

## 2. 研究の目的

耐水蒸気酸化性耐熱合金の開発のための基礎的知見を得るために、Fe-20Cr-4Al を基本合金としてこれに希土類元素や貴金属を添加した合金について酸素-水蒸気 (47vol%) 雰囲気における等温およびサイクル酸化実験を実施する。質量増加量およびスケールが剥離した場合における剥離酸化物量の測定、酸化後の合金表面の外観観察、スケールの X 線回折による同定、スケール表面形態およびスケールが剥離した場合における合金表面形態の走査型顕微鏡 (SEM) による観察、スケール/合金界面の SEM, TEM 並びに EPMA による観察等広範にわたるデータから、より優れた耐水蒸気酸化性耐熱合金に求められる基本的概念の構築を探索する。

## 3. 研究の方法

(1) Fe-20Cr-4Al, Fe-20Cr-4Al-(0.01, 0.05, 0.1, 0.5)Y, Fe-20Cr-4Al-(0.05, 0.5)Pd(Pt)-0.1Y 合金をアーク溶解法により溶製し、熱間・冷間圧延により厚さ 5mm の板状にする。次いで切断により 10 x 20 mm<sup>2</sup> の板状試片を作成し、エメリー紙を用いて仕上げし、アルコール中における超音波洗浄後供試材とする。

(2) これらの合金について酸素中 (100cc/min) および酸素をキャリアーとして露点温度 353 K の水蒸気(47vol%)を含有させた酸素-水蒸気中 1673 K で 18 ks 間の高温水蒸気酸化実験を実施する。

(3) 上記合金について酸化前後の質量の測定から、スケールが剥離しない場合には質量増加量を、スケールが剥離した場合には剥離スケール量を加えて質量増加量を、また剥離スケール量を除いて質量変化量を、さらに剥離酸化物量を計算する。次いで試料表面の外観

写真をとり、目視によるスケール表面の状況を調査する。さらに、スケールの X 線回折による結晶相の同定を行う。

(4) スケールの表面・断面形態およびスケール/素地界面等における SEM および EPMA 分析を同様に実施し、これらの結果から酸化速度、並びにスケールの密着性に及ぼす水蒸気の影響を微細構造の観点から明らかにする。

(5) Fe-20Cr-4Al に微量の希土類元素 (La, Pr, Gd, Ho) を添加した合金を上述と同様の方法で作成する。

(6) 上記合金について酸素-水蒸気中 1673 K で 18 ks を 1 サイクルとして 5 サイクルまでのサイクル酸化実験を実施し、上記と同様のデータ分析を行う。

(7) Fe-20Cr-4Al およびこれにイットリウムを添加した合金について、アルミナスケールの冷却過程で最も剥離しやすい酸化温度である 1573K で、18 ks を 1 サイクルとして 5 サイクルまでの酸素-水蒸気中におけるサイクル酸化実験を実施し、上述と同様のデータ分析を行う。

## 4. 研究成果

(1) 各合金の質量増加量は 0.1mass%Y 添加合金 (Pd または Pt 添加合金においても) で他の合金のそれらと比較して小さかった。

(2) 各合金上に生成したアルミナスケールの外観観察より、水蒸気はアルミナスケールの剥離を助長する傾向を示した。

(3) 酸素-水蒸気 (46vol%) 中 1673K, 18ks 間酸化における 0.5mass%Pt 添加合金ではスケールの密着性が改善された。このスケール/合金界面における合金側に約 10nm の Pt 濃縮層を生成していた。このことがアルミナスケールの密着性改善に何らかの影響を及ぼしていることが期待される。

(4) 基本合金および貴金属添加合金上に生成するアルミナスケールの表面形態は rough であった。

(5) イットリウム添加合金上のアルミナスケールの表面形態は smooth であるが、サイクル数の増加および酸化温度の上昇とともに僅かに rough な形態へと変化する傾向を示した。またスケール表面の粒界に沿って Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 微粒子が点在した。

(6) 1573K におけるサイクル酸化において基本合金ではいずれのサイクル後でもスケールの

剥離が生じていた。0.1 および 0.2mass%Y 添加合金のサイクル酸化においてはスケールの密着性の改善は認められるもののスケールの剥離が少量観察された。一方、0.5mass%Y 添加合金ではいずれのサイクル後でもスケールの剥離はなく、スケールの密着性が著しく改善された。このスケール/合金界面では  $Y_3Al_5O_{12}$  微粒子が合金内に突き出す keying 効果によりスケールの密着性が改善されたものと考えられる。

(7) アルミナスケールの密着性に関する基礎研究は耐熱合金上に生成するスケールの密着性改善という観点からなされてきた。一方、近年、また今日のエネルギー問題に鑑みガスタービン・航空ジェットエンジンの遮熱コーティング (TBC) として用いられるボンド用合金との関連性がクローズアップしてきた。つまりこのボンド用合金には白金やイットリウムを含む合金が研究対象となっており、酸化物/ボンドコート合金界面に生成する界面酸化物 (TGO) の挙動が注目されている。本研究から得られた白金およびイットリウムの挙動は遮熱コーティング材料開発に対する基礎的知見へと進展している。これらに関して日本はもとより米国、ヨーロッパにおける国際会議における当研究に対する反応、彼らとの議論からも、世界的に極めて重要な研究課題となっていることがわかる。今後ともスケールの剥離を助長するといわれている硫黄、水蒸気、サイクル酸化等を考慮しつつ、アルミナスケール/合金界面の形態を観察するとともに、その界面における貴金属、イットリウムの挙動をより詳細に検討する必要があるものと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- 1) T. Amano, Scale Surface and Scale/Alloy Interface for Alumina-Forming Alloys with Noble Metal and Yttrium, Proceedings of International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion 2010, 査読有, 2011, in press
- 2) T. Amano, High-Temperature Oxidation Resistance of  $Al_2O_3$ -Forming Heat-Resisting Alloys with Noble Metal and Rare Earth Additions, Materials and Corrosion, 査読有, Vol.62, 2011, in press
- 3) T. Amano, Rare Earth Application for Heat-Resisting Alloys, Journal of Rare Earths, 査読有, Vol.28, 2010, pp.12-21
- 4) T. Amano, High-Temperature Oxidation Resistance of  $Al_2O_3$ - and  $Cr_2O_3$ -Forming Heat-Resisting Alloys with Noble Metals and Rare Earths, ECS Trans., 査読有, Vol.25, 2010, pp.3-19

- 5) 天野忠昭, 微量の希土類元素(Y, Lu)を添加したクロミア生成耐熱合金の 1473 および 1573K における高温酸化挙動, Journal of Advanced Science, 査読有, Vol.21, 2009, pp.13-19
- 6) 天野忠昭, FeCrAl 系合金の Y 添加による耐高温酸化性の改善, Journal of Advanced Science, 査読有, Vol.20, 2008, pp.48-51
- 7) 天野忠昭, 微量の希土類元素(Y, Lu)を添加した NiCr 合金の高温酸化, Journal of Advanced Science, 査読有, Vol.20, 2008, pp.16-19
- 8) T. Amano, Surface Morphology of Scale on FeCrAl (Pd, Pt, Y) Alloys, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol.452, 2008, pp.16-22
- 9) T. Amano, High-Temperature Oxidation Behavior of  $Al_2O_3$ - and  $Cr_2O_3$ -Forming Heat-Resisting Alloys with Small Amounts of Reactive and Noble Elements, Proceedings of 17th International Corrosion Congress, 査読有, 2008, pp.1-10

[学会発表] (計 3 4 件)

- 1) T. Amano, Reactive Element Addition for  $Cr_2O_3$  and  $Al_2O_3$ -Forming Heat-Resisting Alloys, NACE CORROSION 2011 CONFERENCE and EXPO, 2011 年 3 月 15 日, Houston, USA
- 2) 大内晴彦, 微量の白金およびイットリウムを添加したアルミナ生成合金の酸素 - 水蒸気雰囲気における酸化, '10 SAS Intelligent Symposium, 2010 年 11 月 18 日, 東海大学 (平塚)
- 3) 阿部雄太, 微量のイットリウムを添加したアルミナ生成合金の酸素 - 水蒸気雰囲気におけるサイクル酸化, '10 SAS Intelligent Symposium, 2010 年 11 月 18 日, 東海大学 (平塚)
- 4) T. Amano, Scale Surface and Scale/Alloy Interface for Alumina- and Chromia-Forming Alloys with Noble Metals and Rare Earths, International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion 2010, 2010 年 11 月 9 日, 湘南国際村センター (逗子)
- 5) 天野忠昭, アルミナ生成合金の高温酸化に関する一考察, 腐食防食協会, 2010 年 10 月 20 日, 沖縄県市町村自治会館 (沖縄)
- 6) 天野忠昭, クロミアおよびアルミナ生成合金の高温酸化に関する一考察, 日本金属学会, 2010 年 9 月 25 日, 北海道大学 (札幌)
- 7) T. Amano, Rare Earth Application for Heat-Resisting Alloys, The 6th International Conference on Rare Earth Development and

- Applications, 2010年8月3日, Beijing, China
- 8) 天野忠昭, 耐熱合金の耐高温酸化性とスケール表面並びにスケール/合金界面形態, 日本材料科学会, 2010年6月4日, 工学院大学 (新宿)
  - 9) 大内晴彦, FeCrAl 合金上に生成するアルミナスケールの SEM による観察, 日本材料科学会, 2010年6月4日, 工学院大学 (新宿)
  - 10) 真壁秀明, FeCrAl 合金上に生成するアルミナスケールの TEM による観察, 日本材料科学会, 2010年6月4日, 工学院大学 (新宿)
  - 11) 天野忠昭, 希土類元素の耐熱合金への応用, 日本希土類学会, 2010年5月28日, 北九州国際会議場 (小倉)
  - 12) 天野忠昭, 貴金属およびイットリウムを添加したアルミナ生成合金のスケール表面およびスケール/合金界面, 腐食防食協会, 2010年5月14日, 早稲田大学国際会議場 (東京)
  - 13) 天野忠昭, 白金およびイットリウムを添加したアルミナ生成合金のスケール/合金界面形態, 日本金属学会, 2010年3月30日, 筑波大学
  - 14) 大久保勝彦, 微量の貴金属およびイットリウムを添加したアルミナ生成合金の1473-1673Kにおける耐水蒸気酸化性, '09 SAS Intelligent Symposium, 2009年11月19日, 東海大学
  - 15) 長谷泰彦, 微量の白金およびイットリウムを添加したアルミナ生成合金のスケール表面およびスケール/合金界面形態観察, '09 SAS Intelligent Symposium, 2009年11月19日, 東海大学
  - 16) T. Amano, High-Temperature Oxidation Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Forming Heat-Resisting Alloys with Noble Metals and Rare Earth, European Federation of Corrosion Workshop, Solutions for High Temperature Corrosion Protection in Energy Conversion Systems, 2009年10月2日, Frankfurt, Germany
  - 17) T. Amano, High-Temperature Oxidation Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Forming Heat-Resisting Alloys with Noble Metals and Rare Earths, 216th ECS Meeting, 2009年10月7日, Vienna, Austria
  - 18) 大久保勝彦, 微量のPtを添加したアルミナ生成合金の高温酸化, 日本金属学会, 2009年9月15日, 京都大学
  - 19) 天野忠昭, 希土類元素および貴金属を添加したクロミアおよびアルミナ生成合金の高温酸化, 日本金属学会, 2009年9月15日, 京都大学
  - 20) 天野忠昭, 耐熱合金上に生成するアルミナスケールの形態とその密着性, 材料科学会, 2009年6月5日, 工学院大学
  - 21) 岡部悟, 微量の希土類元素(Y, Lu)を添加したNiCrおよびNiCrSi合金の耐高温酸化性, 材料科学会, 2009年6月5日, 工学院大学
  - 22) 小川優美, FeCrAlPt合金の酸素-水蒸気雰囲気におけるサイクル酸化, 材料科学会, 2009年6月5日, 工学院大学
  - 23) 天野忠昭, 希土類元素添加によるクロミア生成耐熱合金の高温酸化挙動, 腐食防食協会, 2009年5月23日, 芝浦工業大学
  - 24) 天野忠昭, 希土類元素添加による耐熱合金の耐高温酸化性改善, 希土類学会, 2009年5月29日, 札幌コンベンションセンター
  - 25) 天野忠昭, 耐熱合金上に生成するスケールの形態とその密着性, 日本金属学会, 2009年3月29日, 東京工業大学
  - 26) 和田晴生, 微量のYまたは貴金属(Pd, Pt)を添加したアルミナ生成耐熱合金の酸素-水蒸気雰囲気におけるサイクル酸化, '08 SAS Intelligent Symposium, 2008年11月14日, 東海大学
  - 27) 佐々木佑介, 微量の希土類元素(Y, Lu)を添加したクロミア生成耐熱合金の1473および1573Kにおける高温酸化挙動, '08 SAS Intelligent Symposium, 2008年11月14日, 東海大学
  - 28) T. Amano, High-Temperature Oxidation Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Forming Heat-Resisting Alloys with Small Amounts of Reactive and Noble Elements, 17th International Corrosion Congress, 2008年10月6日, Las Vegas, USA
  - 29) 天野忠昭, 希土類元素(Y, Lu)添加によるNiCrおよびNiCrSi合金の耐高温酸化性改善, 日本金属学会, 2008年9月24日, 熊本県 熊本大学
  - 30) 天野忠昭, 希土類元素を利用したクロミア生成耐熱合金の耐高温酸化性改善, 日本材料科学会, 2008年6月6日, 東京都工学院大学
  - 31) 佐々木佑介, Ni-20Cr-1Si合金の高温酸化におよぼす希土類元素(Y, Lu)の影響, 日本材料科学会, 2008年6月6日, 東京都工学院大学
  - 32) 和田晴生, Ni-20Cr合金の高温酸化におよぼす希土類元素(Y, Lu)の影響, 日本材料科学会, 2008年6月6日, 東京都工学院大学
  - 33) 天野忠昭, 希土類元素添加によるアルミナ生成耐熱合金の耐高温酸化性改善, 日本希土類学会, 2008年5月29日, 東京都タワーホール船堀
  - 34) 天野忠昭, 耐熱合金上に生成するスケールの密着性とスケールおよびその下地

合金形態, 腐食防食協会, 2008年5月14日, 埼玉県 大宮ソニックシティ

[図書] (計1件)

- 1) T. Amano, Yttrium Applications for Heat-Resisting Alloys, Chapter 6, 177-207, In: Bradley D. Volkerts (ed.), Yttrium: Compound, Production and Applications, Nova Science Publishers, Inc., 2011, 278

6. 研究組織

(1) 研究代表者

天野 忠昭 (AMANO TADAAKI)

湘南工科大学・工学部・教授

研究者番号: 10005978