

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 13 日現在

機関番号：30108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21760591

研究課題名（和文）超高温組織安定性を有するコーティングの開発とニオブ基合金への適用

研究課題名（英文）Development of Coating with Structural Stability at Ultrahigh Temperatures and Application to Nb-based alloys

研究代表者

齋藤 繁 (SAITO SHIGERU)

北海道工業大学・創生工学部・准教授

研究者番号：30382477

研究成果の概要（和文）：拡散バリアコーティングの高温組織安定性を理解するための基礎となるReを含有する系の状態図(Re-Cr-NbおよびRe-Al-Nb)に関して実験的検討を行った。特に、バリア層(Re-Cr-Nb系 相)の構造と組成、組織を安定にするためにはNb基合金とAlリザーバ層に挟まれたRe系合金層の組織安定性を理解することが重要である。

研究成果の概要（英文）：To elucidate the properties of the Re-based alloy, information regarding the phase diagrams and diffusivity is required. It is essential to determine the structural stability of the Re-based alloy layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：腐食防食

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の超高温材料として注目されているNb基超合金を実用化するためには、Nb基合金とコーティング間の各元素の相互拡散を抑制し、耐酸化・耐水蒸気腐食性に優れたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を形成する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コーティングでは耐水蒸気腐食性のみならず、SiまたはAlの選択酸化によるコーティング層表面の相変態、さらにはNb基合金とコーティング間の相互拡散による基材の強度低下が指摘されている。

本研究では、Re(-Nb)基合金をバリアとする、Nb基合金/Re基合金/アルミナイド/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜)を提案し、状態図のタイライン組成の実験的決定と拡散対による動力学的研究から、状態図の作成と拡散対による動力学的研究から、高温組織安定性を有するコーティング組織と構造を開発する。

## 2. 研究の目的

本研究では、Re-Cr(-Nb)基合金をバリアとするコーティングシステム(Nb基超合金/バリア/アルミナイド/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜)を提案するた

め、拡散対による動力学的検討および実験状態図による熱力学的検討を基礎に、1500 において組織安定性を有するコーティングを開発し、Nb基合金への適用を目的とする。

### 3. 研究の方法

(1)1500 で真空雰囲気による超高温熱処理実験の条件確立のため、試料作製方法や実験装置の改良を行った。実験試料の作製には、アーク溶解炉および放電プラズマ焼結機 (SPS)を用いた。

(2)Nb 基合金に適したバリア層の基本系を決めることが重要であるため、その基礎となる Nb-Re 基三元系実験状態図、特に Nb-Re-Al、Nb-Re-Cr、Nb-Re-W、Nb-Re-Pt について実験的検討をすすめた。

(3)Nb と Re および他の金属元素 (Cr、Mo、Pt、W) との拡散現象を明らかにするため、拡散対を作製し、動力学的検討をすすめた。

(4)実験状態図の作成および Re めっき・予備熱処理後の Cr 蒸気拡散処理による拡散パスの決定から、コーティングシステムの構造に検討をすすめた。

### 4. 研究成果

(1)Nb/X (X = Re、Cr、W、Mo、Pt) 拡散対を SPS 法により作製し、1500 で最長 50hr 保持した後、氷水中へ急冷する拡散対実験を行った。得られた結果を以下に示す。

1500 で 1h 熱処理後に急冷した Re/Nb 拡散対の界面近傍には、図 3 に示すように、約 4 μm の厚さで 層が形成した。

SPS 法により作製した Re/Pt 拡散対において、焼結後に約 9 μm の厚さで反応層が形成した。

1500 で 5h 熱処理後に急冷した Re/Mo 拡散対では、約 24 μm の厚さで反応層が形成した。

1500 で 5h 熱処理後に急冷した Re/Cr 拡散対では、約 17 μm の厚さで反応層が形成した。

1500 で 5h 熱処理後に急冷した Re/W 拡散対では、約 6 μm の厚さで反応層が形成した。

Re/Nb 拡散対の結果より、Nb と他の金属元素 (Cr、W、Mo、Pt) との拡散対から得られた反応層の厚さと比較すると、Re-Nb 系 層の成長は非常に遅いことが明らかになった。

Re-Nb 系 層の成長は非常に遅いが、層は脆性を有することが明らかになった。そのため、Re-Cr-Nb 系をバリア層の基本組成とし

た。

(2)Nb 上に Re めっき・予備熱処理を施した試料を作製し、Nb 上に形成する Re 層の拡散挙動、さらに Cr 拡散処理後の拡散パスから Re-Cr-Nb 系状態図について検討した。得られた結果を以下に示す。

Re めっき・予備熱処理を施した Nb 上には、約 15at%Nb を固溶する Re-Nb 系 層が形成した。また、1500 で 25hr および 100hr の熱処理後ではいずれも Re が Nb 側へ内方拡散している。

1400 で 1h の Cr 蒸気拡散処理後では、図 1 に示すように二相構造を有している。Nb 上には約 17at% Re を固溶する NbCr<sub>2</sub> 層、さらには Cr 固溶体層が形成した。

1300 で 6min の Cr 蒸気拡散処理後では、図 2 に示すように三相構造を有している。Nb 上には内側から Nb-rich 層、Re-rich 層および Cr 固溶体層が形成した。

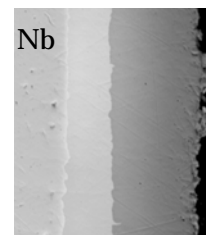


図 1 1400 で 1h Cr 拡散処理後の Re めっき・予備熱処理を施した試料の断面組織

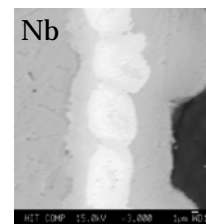


図 2 1300 で 6min Cr 拡散処理後の Re めっき・予備熱処理を施した試料の断面組織

(3)アーク溶解により Re-Cr-Nb 合金を作製し、1500 で 2h 熱処理後に急冷した試料の断面組織および各元素の濃度分布から、1500 による Re-Cr-Nb 系状態図について検討した。得られた結果を以下に示す。

相への Cr 固溶量は、最大 40at%程度であった。

Cr 固溶体相および 相への Nb 固溶量は、5at%以下程度であった。

Nb 固溶体相には、最大で約 45at%Re および約 15at%Cr 固溶する。

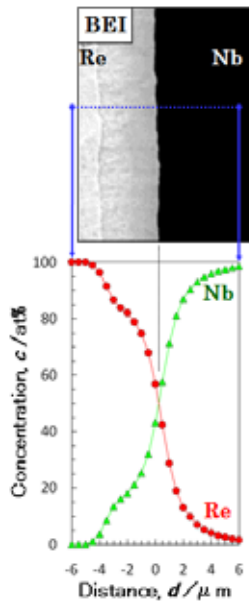


図3 1500 で50h熱処理後に急冷した  
Re/Nb拡散対の断面組織と濃度分布

NbCr<sub>2</sub>相へのRe固溶量は、最大で約30at%程度であった。

(4)アーク溶解によりRe-Al-Nb合金を作製し、1500 で2h熱処理後に急冷した試料の断面組織および各元素の濃度分布から、1500 によるRe-Al-Nb系状態図について検討した。得られた結果を以下に示す。

相へのAl固溶量は、約10at%であった。

Nb<sub>3</sub>Al相へのRe固溶量は、最大で約26at%程度であった。

Nb固溶体相には、最大で約40at%Reおよび約18at%Al固溶する。

Reを固溶するNb<sub>3</sub>Al相および相と共役関係を有する三元化合物相(詳細は不明)の形成が明らかとなった。

(5)アーク溶解によりRe-W-Nb合金を作製し、1500 で2h熱処理後に急冷した試料の断面組織および各元素の濃度分布から、1500 によるRe-W-Nb系状態図について検討した。得られた結果を以下に示す。

Nb固溶体相と共役関係を有する相の組成は、Re-6at%W-31at%Nbであった。

Nb固溶体相と共役関係を有する相の組成は、Re-5at%W-49at%Nbであった。

(6)アーク溶解によりRe-Pt-Nb合金を作製し、1500 で2h熱処理後に急冷した試料の断面組織および各元素の濃度分布から、相(Re-29at%Nb-9at%Pt)にはPtが約9at%固溶す

る。

(7)アーク溶解によりRe-Cr-Nb-Al合金を作製し、1500 で2h熱処理後に急冷した試料の断面組織および各元素の濃度分布から、形成される各合金相の組成について検討した。得られた結果を以下に示す。

形成された合金相は二相構造を有し、Al-5.6at%Nb-26.6at%Re-34.3at%Cr およびAl-16.4at%Nb-37.4at%Re-17.2at%Crの組成からなる。

形成された合金相の各元素の濃度を比較すると、Cr濃度が減少(34.3at%→17.2at%)し、Re濃度が増大(26.6at%→37.4at%)した場合、Al濃度が減少(33.5at%→29.0at%)する。一方、Cr濃度が増大(17.2at%→34.3at%)し、Re濃度(37.4at%→26.6at%)およびNb濃度が減少(16.4at%→5.6at%)した場合、Al濃度が増大(29.0at%→33.5at%)する。

(8)アーク溶解によりRe-Cr-Nb-Al-Pt合金を作製し、1500 で2h熱処理後に急冷した試料の断面組織および各元素の濃度分布から、形成される各合金相の組成について検討した。得られた結果を以下に示す。

Al-21.7at%Cr-16.4at%Reを有する合金相には、約5at%Nbおよび約0.2at%Ptを固溶する。

Re-29.0at%Al-17.2at%Cr-16.5at%Nbを有する合金相は、Ptを固溶しない。

(9)アーク溶解によりRe-W-Nb-Pt合金を作製し、1500 で2h熱処理後に急冷した試料の断面組織および各元素の濃度分布から、相(Re-20at%W-30at%Nb)にはPtが約3at%固溶する。

(10)アーク溶解によりRe-W-Nb-Pt-Al合金を作製し、1500 で2h熱処理後に急冷した試料の断面組織および各元素の濃度分布から、相(Re-20at%W-20at%Nb)にはAlが約2at%固溶し、Ptは固溶しない。

## 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3件)

Shigeru Saito, Toshiyuki Takashima, Katsumi Miyama, Kazuya Kurokawa and Toshio Narita, Tie-Line Compositions of the and ( , ) Phases in the Re-Cr-Ni System at 1573K

、Materials Transactions、査読有、  
Vol.52、No.12、2011、pp.2144-2177.  
齋藤繁、高島敏行、見山克己、黒川一哉、  
成田敏夫、Re-Ni二元系における 相と  
相の共役組成、日本金属学会誌、査読有、  
Vol.75、No.9、2011、pp.479-484.  
齋藤繁、高島敏行、見山克己、黒川一哉、  
成田敏夫、1573KにおけるRe-Cr-Ni系 相  
と( , )相の共役組成、日本金属学会  
誌、査読有、Vol.75、No.6、2011、  
pp.361-365.

〔学会発表〕(計4件)

齋藤繁、Nb上に形成するRe-Nb系化合物層  
のCr蒸気拡散処理による層構造、日本金  
属学会、2011年11月9日、沖縄コンベン  
ションセンター。

齋藤繁、Nb/Re拡散対におけるRe-Nb系化  
合物層の成長挙動、日本金属学会、2010  
年9月26日、北海道大学。

齋藤繁、1150 におけるRe-Cr-Ni系 相  
のAl固溶量と組織安定性、日本金属学会、  
2010年3月29日、筑波大学筑波キャン  
パス。

齋藤繁、Ni-Al系およびNi-Al-Cr系 相  
の添加元素による固溶挙動、日本金属学  
会、2009年9月17日、京都大学吉田キャン  
パス。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hit.ac.jp/~zairyo-system/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 繁 (SAITO SHIGERU)

北海道工業大学・創生工学部・准教授

研究者番号：30382477