

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04153

研究課題名(和文) Cu改良型アルミナ形成オーステナイト系耐熱合金

研究課題名(英文) Cu-modified Al₂O₃ scale forming austenitic heat resistant alloys

研究代表者

林 重成 (Hayashi, Shigenari)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10321960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、製造性および加工性に優れ、高い耐高温酸化性を有するアルミナスケール形成オーステナイト系耐熱鋼の基本組成を提案すること、また銅添加による耐酸化性向上メカニズムを明らかにすることを目的とした。内部酸化法および拡散実験の結果から、アルミニウムを含有するオーステナイト鋼中への銅の添加は、1000℃におけるオーステナイト相の相安定性を向上させ、高アルミニウムの金属間化合物相の形成を抑制し、相中に十分なアルミニウムを残存させること、またアルミニウムの外方拡散流束を増加させる事により保護性アルミナ皮膜の形成を促進することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, alumina scale forming austenitic heat resistant steels, which have better producibility, workability, and high-temperature oxidation resistance was proposed. Cu addition to austenitic heat resistant steels was found to stabilize the gamma-phase and suppress formation of intermetallic compounds such as beta-NiAl. Thus higher Al addition in steels can be acceptable, which is beneficial for both production and oxidation resistance by forming alumina-scale. From the interdiffusion study, copper was found to have negative interaction with aluminum in gamma-matrix, which enhanced aluminum outward diffusion toward the steel surface. This enhanced aluminum supply from the substrate were considered to promote an exclusive alumina scale formation. Copper addition to austenitic steels shows potential for development of new heat resistant steels.

研究分野：耐熱合金、高温酸化、高温腐食

キーワード：Heat resistant steels Alumina forming alloy HT oxidation Alloy design

1. 研究開始当初の背景

産業界で広く用いられる耐熱鋼は、表面に保護性のクロミア皮膜を形成し、これが耐酸化・腐食性を発揮して、耐熱鋼を高温酸化・腐食環境から保護する。一方、クロミア皮膜は、900℃を越える温度や高腐食性環境では保護性に劣るため、より保護性に優れたアルミナ皮膜を形成する耐熱鋼の開発が望まれている。

800℃を越える高温域で優れた機械的特性を確保するためには、オーステナイト系の耐熱鋼が必要となる。しかしながら、オーステナイト系耐熱鋼上に、アルミナ皮膜を形成させるためには、フェライト系と比較して、より高濃度のアルミニウム添加が必要である。その結果、鋼中には高 Al の金属化合物層である β -NiAl が析出して、これが鋼の製造性や加工性を著しく低下させる。さらに、 β -NiAl の析出により母相 γ 相中のアルミニウム濃度が低下し、その結果、合金の耐酸化性は著しく低下する。このような理由から、アルミナ皮膜を形成するオーステナイト系の耐熱鋼の実用化は進んでいない。

著者らのグループでは、これまで単相オーステナイト鋼上へのアルミナ皮膜の形成を目指した研究を進めており、約 5% 程度の銅の添加がアルミナ皮膜の形成に著しく効果的であることを発見し、新たなオーステナイト系耐熱鋼として提案してきた。しかしながら、銅がアルミナ皮膜形成を促進させる理由については明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、高温耐酸化性の観点から、アルミニウムを含有するオーステナイト系耐熱鋼上に形成するアルミナ皮膜の形成におよぼす銅の影響を明らかにするとともに、Fe-Ni-Cu-Cr-Al 系合金の 800~1000℃における生成相間の相平衡関係を明らかにして高温耐酸化性に優れた Cu 改良型アルミナ形成オーステナイト系耐熱鋼の設計指針を提案する事を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、Ni, Cr, Al, および Cu 濃度を系統的に変えた Fe-(12~25)Ni-(0~20)Cr-(0~7)Al-(0~7)Cu 合金(in at%)を、アルゴンアーク溶解法を用いて溶製し、800~1000℃の温度範囲で高温酸化実験、拡散および相平衡実験を行った。

(1)Cu のアルミナ皮膜形成促進効果

Cu 添加によりアルミナ皮膜が形成が促進されることについて、①異なるモデル合金を用いた大気中の高温酸化実験に加えて、②高温 X 線回折による初期酸化挙動、③内部酸化実験による評価を実施した。

②の高温 X 線回折実験では、実験室系の高温 X 線回折実験を実施すると共に、放射光を用いた in-situ 高温 X 線回折実験から、初期酸化実験を実施した。また、③の内部酸化実験

では、より単純な Ni-Al-Cu および Fe-Ni-Al-Cu 合金を用いて、内部アルミニウム酸化層の成長動力学を取得して、Cu の効果を評価した。内部酸化実験では、種々の合金試料と Fe/FeO または Ni/NiO 混合粉末を共に石英アンブル中に真空封入し、合金中の Al のみが酸化される酸素分圧下で酸化実験を実施した。

(2)合金中の Al 拡散に及ぼす Cu の影響

内部酸化実験結果により得られたモデルを検証するために、拡散対を用いた拡散実験を行い、Al の拡散におよぼす Cu の影響を詳細に調査した。

(3)相平衡

溶製した種々の Fe-Ni-Al-Cu 合金試料を石英アンブル中に真空封入し、それを 800, 1000℃において所定の時間高温熱処理した後水中急冷することにより各温度において、高温における平衡組織を凍結し、それを観察・分析した。

4. 研究成果

(1) Cu のアルミナ皮膜形成促進効果

図 1 に示すように Ni-Al-Cu 合金では、1000℃における内部酸化速度は、Cu 添加量の増加に伴って増加することがわかった。

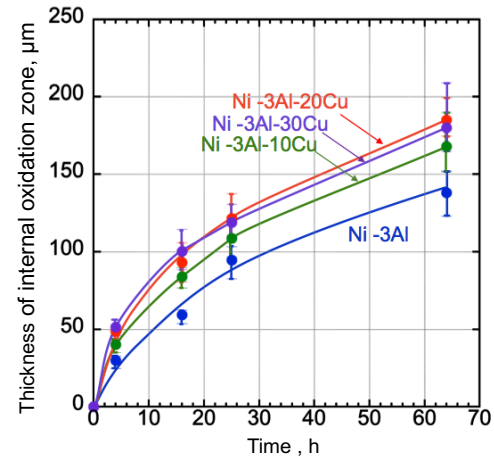


図 1 Ni-3Al-(0-7)Cu 合金 (in at%) の 1000℃における内部酸化の動力学

内部酸化層の成長速度は、合金内部への酸素の拡散と合金内部から合金表面へのアルミニウムの拡散による両者の供給バランスで決まり、酸素の拡散供給が相対的に大きい場合には、内部酸化速度が速くなる。従って、図 1 の結果は、Ni-Al 合金への Cu の添加は、酸素の内方拡散フラックスが相対的に増加したことを示している。内部酸化から外層皮膜形成への遷移では、酸素の内方拡散が相対的に減少することが必要であり、従って、得られた結果は、Cu によるアルミナ皮膜の形成促進効果とは矛盾する。一方、図 2 に示すように、内部酸化物層中に形成した内部アルミナの体積割合は、Cu 添加量の増加に伴って増加してお

り、これは合金内部からのアルミニウムの供給が Cu 添加量の増加に伴って増加していることを示している。内部酸化物の体積割合の増加は、一般的には内部酸化層の成長速度を低下させることから、図 2 に示す結果は、図 1 の結果とは矛盾する。

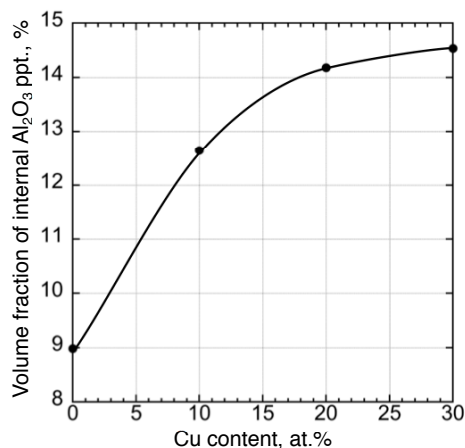


図 2 内部酸化層中の内部アルミナの退席分率と合金中の Cu 濃度の関係

図 3 に示すように、形成した内部酸化物 (Al₂O₃) は、ロッド状の形態であり、酸素は内部 Al₂O₃/母材界面を高速拡散することとなる。従って、内部酸化物の体積割合が増加した高 Cu 添加合金では、内部 Al₂O₃/母材界面の割合が増加し、酸素の拡散流速が増大し、内部酸化層の成長速度が増加したと言える。

一方、Fe-Ni-Al-Cu 合金の内部酸化実験では、図 4 に示すように内部酸化物の形状がロッド状から粒状または塊状へと変化し、その結果高 Cu 合金では、内部酸化層の成長は著しく遅くなることがわかった。

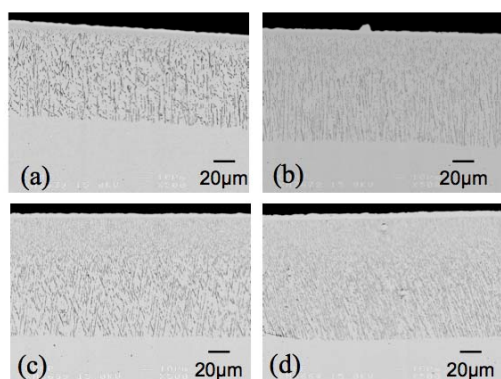


図 3 Ni-3Al-(0-30)Cu 合金(in at%)の 1000°C, 25 時間内部酸化後の断面組織 (a) 0Cu, (b) 10Cu, (c) 20Cu, (d) 30Cu

これらの結果より、Ni-Al および Fe-Ni-Al 合金中への Cu の添加は、アルミニウムの合金表面への拡散を促進することが明らかになった。このアルミニウムの外方拡散の促進が、Cu によるオーステナイト系耐熱鋼上へのアルミナ皮膜形成促進効果の一つであることが明らか

になった。

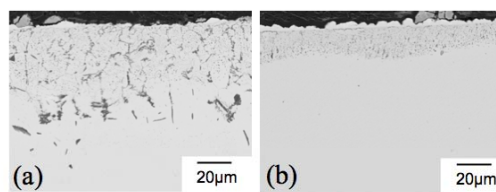


図 4 Fe-17Ni-7Al-(0, 7)Cu 合金(in at%)の 800°C, 49 時間内部酸化後の断面組織 (a) 0Cu, (b) 7Cu

(2) 合金中の Al 拡散に及ぼす Cu の影響

図 5 に Ni-Al-Cu 合金系における拡散対を用いた拡散実験結果の一例を示す。Al 濃度が等しく Cu 濃度の異なる合金を用いて作成した拡散対を用いた実験結果から、Al は Cu の濃度勾配に逆らって拡散していることが明らかになった。すなわち、Cu と Al は負の相互作用を有しており、このような関係が Al の外方拡散を促進していることが示唆された。

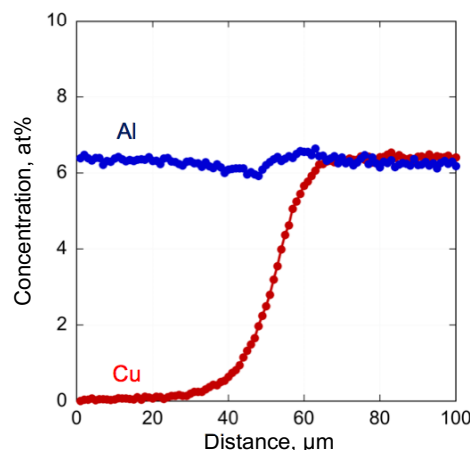


図 5 Fe-17Ni-7Al/Fe-17Ni-7Al-7Cu 合金の 1000°C, 9 時間拡散熱処理後の Al と Cu の濃度分

これまでの研究から、Cu 添加した Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金は、酸化のごく初期に合金極表面に Cu が濃縮することが認められている。得られた結果から、合金表面における Cu の濃縮は、合金表面における Al の外方拡散フラックスを増大させることが明らかとなった。従って、これが、Cu 添加がオーステナイト系合金表面へのアルミナ皮膜の形成を促進する本質的な要因の一つであることが示された。

(3) 相平衡実験結果

Fe-17Ni-7Al-(0~7)Cu 合金を用いた相平衡実験結果から、1000°C では全ての合金は単相で構成されることが確認された。一方、800°C では、合金の Cu および Al 濃度に依存して、β-NiAl および Cu 相の析出が観察された。図 6 に Fe-17Ni-7Al-(0, 7)Cu 合金の 800°C における熱処理後の断面組織を示す。7Al 合金の 800°C

における熱処理後には β -NiAl 相が主に母材粒界に析出する。Cu を添加した合金では β -NiAl 相の析出量が顕著に低下しており、すなわち、Cu は γ 相の相安定性を増加させることが明らかになった。

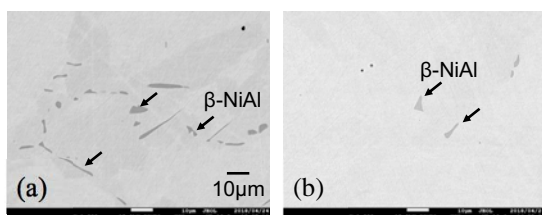


図 6 Fe-17Ni-7Al-(0, 7)Cu 合金(in at%)の 800°C, 500 時間熱処理後の断面組織
(a) 0Cu, (b) 7Cu

背景でも述べたように、アルミナ皮膜形成オーステナイト系耐熱鋼では、アルミナ皮膜形成のための合金中へのアルミニウムの添加が β -NiAl 相を析出させ、 β -NiAl 相の析出は、母相 γ 相中のアルミニウムを消費することにより γ 相の耐酸化性を低下させる。従って、Cu 添加による β -NiAl 相の析出抑制は、耐酸化性の向上に強く影響を与えていると考えられる。

母相の相安定性を向上させ、母相中の Al 濃度を十分に確保することにより、耐熱鋼の高温耐酸化性を向上させることが可能であり、高温での機械的特性と耐酸化性を両立させた材料の設計に繋がることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 3 件)

- ① 永島涼太、林 重成、竹山雅夫, Ni-Al-Cu 三元合金の内部酸化挙動におよぼす Cu の影響、日本金属学会春期講演大会, 2017.
- ② Shigenari Hayashi, Daiki Kudo, and Shigeharu Ukai, High-temperature Oxidation of Cu-modified Fe-Ni-Cr-Al Alloys, Advanced High-Temperature Materials Technology for sustainable and Reliable Power Engineering, 2015, Tokyo.
- ③ Shigenari Hayashi, Daiki Kudo, and Shigeharu Ukai, Effect of Cu on High-temperature Oxidation of Alumina Forming Austenitic Fe-Ni-Cr-Al Alloys, EFC-Workshop, 2015, Germany.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 重成 (Hayashi, Shigenari)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：10321960

(2) 研究分担者

鵜飼 重治 (UKAI, Shigeharu)
北海道大学・大学院工学研究院・教授