

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 5月 15日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360351

研究課題名(和文) アルミニウム外方拡散フラックス増大による耐熱合金のアルミナ形成機能の発現

研究課題名(英文) Formation of Al₂O₃ scale on low-Al heat resistant alloys by increasing aluminum outward diffusion flux

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

研究成果の概要(和文)：Ni-低 Al 合金上への金属コーティング（最大 100nm 厚）による Al₂O₃ スケール形成の臨界 Al 濃度の低減について検討し、Pt コーティングと熱処理との組み合わせにより、最小臨界 Al 濃度は 14at% まで低減できた。一方、他の金属コーティングでは顕著な効果が得られなかった。Pt コーティング材では、熱処理後に Al のアップヒル拡散が確認され、これが低 Al 合金上への Al₂O₃ 形成を促進したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Several Ni-low Al alloys with various metal coatings (~100nm) were oxidized at 1150°C in air. Among the coating elements used in the present study, a thin Pt coating with the optimized heating treatment promoted the formation of Al₂O₃ scale on the Ni-14at%Al alloy. Al uphill outward diffusion was confirmed to occur after the heat treatment, and this Al outward diffusion was considered to cause the formation of Al₂O₃ scale on the Ni-low Al alloys.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：高温腐食防食・表面改質

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：表面・界面制御、高温腐食防食

1. 研究開始当初の背景

(1)高温腐食防食と保護性スケール

耐熱合金・コーティングは、表面に成長の遅い保護性 Al₂O₃ スケールを形成し、これが環境を遮断して防食される。従って、耐熱合金・コーティングの耐酸化性の向上には、①酸化のごく初期より Al₂O₃ スケールを形成させる、②成長の速い準安定θ-Al₂O₃ から遅い安定α-Al₂O₃ への相変態を短時間で完了させる、③α-Al₂O₃ スケールの密着性を向上させ、材料表面上に長時間安定に維持することが必

要とされる。

しかしながら、合金中の Al 濃度の増加は、耐熱合金の機械的特性を大きく低下させるため、一般的な耐熱合金の Al 含有量は 10at%程度と制限されており、Al₂O₃ スケールは、一般に生成しない。そこで、耐酸化性付与を目的として高 Al 濃度の耐酸化コーティングが使用されることが一般的に行われている。また、③を満足するために、微量の活性元素 (Reactive Element, RE) が添加される。

(2)耐酸化コーティングの問題点

耐熱合金上へ、高 Al 組成の耐酸化コーティングを施すと、①基材との相互拡散により基材の高温強度を低下させること、また、②高 Al 組成+RE の添加は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相変態を遅延するため、耐酸化性能が低下してしまうこと等がこれまで問題として報告されている。これら問題点を解決し、耐熱合金システムとしてのコスト低減を図るためには、低 Al 合金の Ni 基合金上に Al_2O_3 スケールが直接生成させればよい。

2. 研究の目的

本研究の目的は、通常では保護性 Al_2O_3 スケールが形成しない低 Al 濃度(5~20at%Al)の Ni 基耐熱合金上に Al_2O_3 スケールを直接生成させる手法を提案する事であり、そのための手法として、合金表面近傍の Al 拡散フラックスを増加させる手段を検討する。

合金表面近傍の Al 拡散フラックスを増大させるためには、合金表面に急峻な Al 活量勾配を形成させれば良いことから、そのための方法として、多元系の拡散理論を適用することにより実現する。

また、本手法により機械的特性と耐酸化性を両立した新たな耐熱合金システムを提案し、学術的なブレークスルーを目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

(1)試料の準備

種々の Al 組成(10~20at%Al)を有する Ni-Al 合金を作成し、その表裏面に種々の純金属(Pt, Co, Ni, Fe, その他)を最大で 100nm 厚さで真空蒸着法(PVD 法)にて成膜した。

次に、コーティングを施した試料に対して種々の条件(熱処理温度:最大 1000°C 、時間:最大、4 時間)で真空熱処理を施し、これらの試料を出発試料として、酸化実験、熱処理実験に供した。

(2)高温酸化実験

高温酸化実験は、 1150°C 、酸素中で熱天秤(TGA)を用いて行い、酸化による重量変化を連続的に測定した。なお、本研究では、試料加熱時の雰囲気ガスの上昇気流の影響や天秤部の熱ドリフト等、既存の TGA の問題点を解決すること、および昇温時の酸化による重量変化を正確に測定することを目的として、急速加熱($100^\circ\text{C}/\text{分}$)が可能であり、種々のドリフトを排除可能な差動式熱天秤(図 1 参照)を導入し、重量変化が極めて少ない Al_2O_3 形成合金の酸化による重量変化を連続的に測定した。酸化重量測定、および酸化後の断面組織観察、各元素の濃度分布の評価から、コーティングによる表面改質の評価を行った。

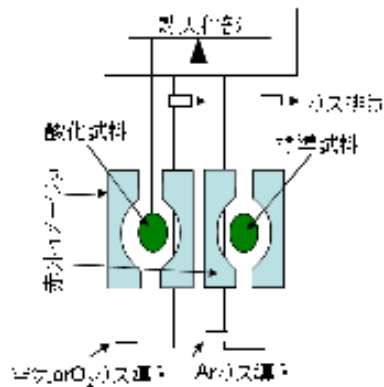


図 1 重量連続測定装置

(3)酸化後の試料の分析・解析

酸化後の試料は、FIB(収束イオンビーム装置)による断面組織観察、TEM(透過型電子顕微鏡)による Al_2O_3 スケールの組織観察、および GD-OES(グロー放電発光分光分析装置)等を用いて、試料の解析・評価を行った。

4. 研究成果

(1)酸化の動力学

①Pt コーティングによる Al_2O_3 スケール生成のための Al 濃度低減

図 2 は、100nm 厚さの Pt コーティング + 1000°C 、0 時間(1000°C への昇温後直ちに冷却)の熱処理を施した Ni-14at%Al 合金と、無コーティングの合金の 1150°C における 25 時間までの等温酸化の動力学を示す。無コーティング材では、10 時間までの等温酸化における酸化重量は極めて大きい($\sim 5.8\text{mg}/\text{cm}^2$)が、Pt コーティングを施した試料は、酸化初期より酸化は極めて緩やかに進行し、25 時間酸化後の重量変化は、約 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ となり、無コーティング試料と比較して 1/10 以下となった。

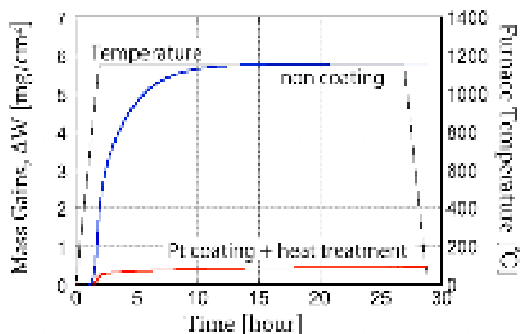


図 2 Pt コーティング+熱処理および無コーティング試料の Ni-14Al 合金の高温酸化動力学

一方、図 3 に示すように、Ni-10Al 合金の場合、Pt コーティングによる酸化量の低下は認められるが、顕著な効果は得られなかった。

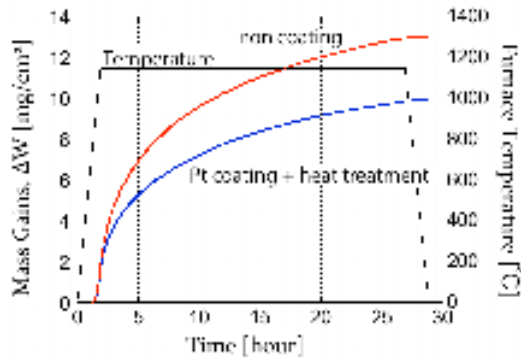


図3 Pt コーティング+熱処理および無コーティング試料の Ni-10Al 合金の高温酸化動力学

②高温酸化におよぼす熱処理の影響

Pt コーティングを施した Ni-低 Al 合金の高温酸化挙動におよぼす熱処理の影響について、Pt コーティングのみ、Pt コーティング後に、真空中、1000°C、0 時間(1000°Cまでの昇温後、直ちに冷却)の熱処理を行った Ni-17Al 合金の、1150°C、酸素中における高温酸化の動力学を図4に示す。

コーティングを施していない Ni-17Al 合金は、酸化初期の2時間程度の酸化中に大きな酸化重量増加が認められ、その後、緩やかな酸化へと移行する。Pt コーティングのみの試料でも、酸化初期に大きな重量増加が認められるが、その値は、無コーティング試料と比較して半分程度となった。一方、Pt コーティング+熱処理を施した試料では、酸化初期の重量増加はほとんど認められず、酸化は初期より緩やかに進行することが分かった。さらに、長時間側の緩やかな酸化ステージにおける酸化速度を比較すると、無コーティング材の酸化速度が一番速く、Pt コーティング材→Pt コーティング+熱処理材の順に酸化速度が低下することが分かった。すなわち、Pt コーティングを施し、その後適切な熱処理を行った場合に、最大の耐酸化性能が得られることが明らかになった。

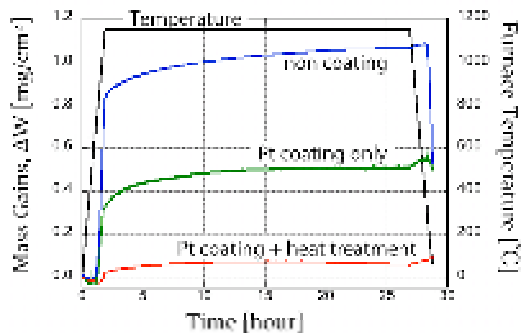


図4 種々の条件で表面改質を行った Ni-17Al 合金の高温酸化動力学

(2)試料の分析・解析による表面改質法の評価

①各酸化時間における断面組織と GD-OES による各元素の濃度分布

図5は、酸素中で1150°Cまで昇温後直ちに冷却した試料の断面組織を示す。

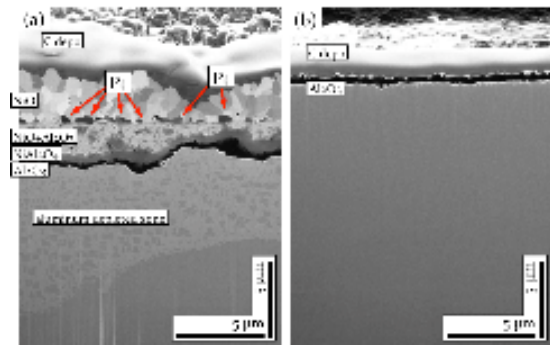


図5 酸素中、1150°Cまで昇温後直ちに冷却した(a)Pt コーティングのみ、(b)Pt コーティング+熱処理試料の断面組織

熱処理を施さない試料では、表面に厚い NiO スケールが形成し、合金側には NiO+NiAl₂O₄ からなる内層、そして合金表面に NiAl₂O₄ および Al₂O₃ スケールが順に形成する。一方、熱処理を施した試料では、NiO および NiAl₂O₄ の生成は認められず、薄い Al₂O₃ スケールのみが生成することが分かった。

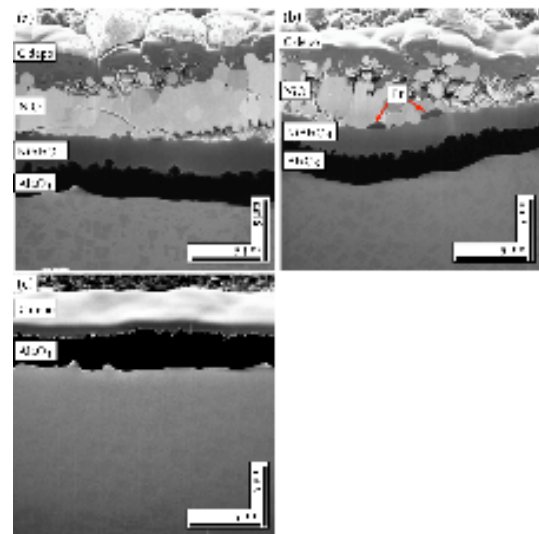


図6 酸素中、1150°C、25時間酸化後の(a)無コーティング、(b)Pt コーティングのみ、および(c)Pt コーティング+熱処理を施した Ni-17Al 合金の断面組織

25 時間後には、図6に示す断面組織から、Pt コーティングのみの Ni-17Al 合金では、スケール構造は、表面から順に NiO、NiAl₂O₄ および Al₂O₃ の三層構造となり、それぞれの層は厚く成長している。またこれは、無コーティング材とほぼ同じ構造であった。一方、

Pt コーティング+熱処理試料では、長時間の酸化後も、 Al_2O_3 スケールのみが確認され、優れた耐酸化性を示していることが分かる。

すなわち、Pt コーティングのみでは、顕著な表面改質効果が得られないことが明らかになった。

②熱処理による Pt および Al 濃度の変化

Pt コーティングの後の熱処理の影響を明らかにするため、熱処理後の Ni-17Al 合金の各元素の濃度分布を GD-OES により測定した。その結果を図 7 に示す。

熱処理を行った試料では、Pt は、合金表面からおおよそ $1.5\mu\text{m}$ 程度まで拡散侵入しており、表面 Pt 濃度は 17%程度まで低下した。一方、Al は、表面側へと外方拡散し、表面 Al 濃度は 20at%以上に増加した。これは、Al がアップヒル拡散したことを示しており、このアップヒル拡散は Pt により生じたことがわかった。すなわち、この Al のアップヒル拡散による表面 Al 濃度の増加および Al の外方拡散フラックスの増加により、Pt コーティング+熱処理により、Ni-低 Al 合金上に Al_2O_3 スケールが形成したことが明らかになった。

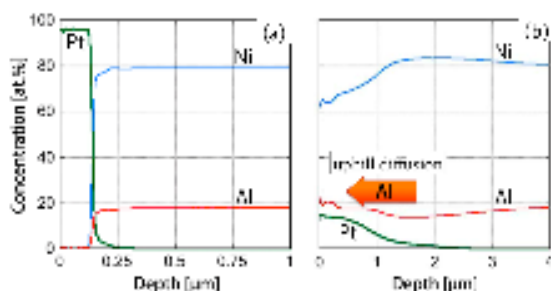


図 7 (a) Pt コーティングのみ、および(b) Pt コーティング+熱処理を行った、Ni-17Al 合金の GD-OES による厚さ方向の各元素の濃度分布

(3) 本研究の成果のまとめ

本研究では、通常 Al_2O_3 スケールが形成しない Ni-低 Al 合金上へ、Al 外方拡散フラックスを増大させることにより、 Al_2O_3 スケールを形成させる手法について、ナノメートル厚さの金属コーティングによる表面改質法を検討した。Pt コーティングでは、コーティングままでは、その効果は殆ど得られなかったが、熱処理により、Pt を基材中に拡散させると、相互拡散中に、合金中の Al がアップヒル拡散して、表面 Al 濃度を増加させることがわかった。すなわち、Al の外方拡散フラックスを増加させて、 Al_2O_3 スケールを形成することが出来た。

本手法を用いた場合の、 Al_2O_3 スケールを形成させるために必要な合金中の最小臨界 Al 濃度は、 1150°C 、酸素中で、約 14%であり、無処理材での必要 Al 濃度(約 30%程度)から大

きく低減することに成功した。一方、Pt 以外で同様の効果を有する元素に関しては、明確な効果が得られなかった。

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 2 件)

①M. Auchi, S. Hayashi, T. Narita, and S. Ukai, Evolution of Al_2O_3 scale formed on Ni-Al-Pt alloys in atmospheres containing water vapor, Materials Science Forum, vol.696, 2011, 132-137. 査読有

②林 重成, 合金の高温酸化, 金属, vol. 81, 2011, 551-556. 査読無

[学会発表] (計 3 件)

①新居毅篤、林 重成、鶴飼重治, Pt コーティングによる Ni-低 Al 合金上への Al_2O_3 スケール形成, 2011/3/25, 日本金属学会, 震災のため発表概要のみ

②Shigenari Hayashi, Compositional and Environmental Factors Affecting Al_2O_3 Scale Transformation, 2011/7/27, Gordon Research Conference, Colby-Sawyer College, NH, USA

③新居毅篤、林 重成、鶴飼重治, Ni-低 Al 合金への元素コーティング法による Al_2O_3 スケール形成能付与, 日本金属学会, 2010/9/26, 北海道大学, 北海道

[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
なし

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

坂口 紀史 (SAKAGUCHI NORIHITO)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：70344489

(3) 連携研究者

()

研究者番号：