

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360282

研究課題名(和文) 複合材料化したCo-Al系酸化物分散強化(ODS)耐熱材料の開発

研究課題名(英文) Development of Co-Al oxide dispersion strengthened (ODS) composite materials

研究代表者

鶴飼 重治(Ukai, Shigeharu)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00421529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：新たな耐熱材料として、Co-Alベースの酸化物分散強化型(ODS)合金に着目して、熱力学計算ソフトによる成分設計、1000℃での強度試験と酸化試験を行った。Co-20Cr-10Al(wt%)は等量の硬質B2相とCo固溶体から成り、ナノ酸化物粒子(Y2Hf2O7、Y2Hf7O17、Al2O3)がAl濃度の高いB2相でより緻密分散した2相組織である。結晶粒サイズは1μm以下と微細であるため、1000℃の高温では粒界変形の影響を受ける。1000℃大気中ではAl2O3スケールが早期に生成し、優れた耐酸化性を発揮する。

研究成果の概要(英文)：As the new heat resistant materials, Co-Al based oxide dispersion strengthened (ODS) alloy was developed through alloy design in terms of thermodynamic analysis software, mechanical test and oxidation test at 1000 °C. Co-20Cr-10Al (wt%) has dual phases, consisting of the same volume fraction in hardened B2 phase and Co solid solution. Nano-oxide particles like Y2Hf2O7, Y2Hf7O17, Al2O3 are dispersed more densely inside Al-enriched B2 phase. High-temperature strength at 1000 °C could be affected by the grain boundary deformation due to fine grains less than 1 μm in size. Accelerated Al2O3 scale formation leads to excellent oxidation resistance under air condition at 1000 °C.

研究分野：エネルギー材料

キーワード：耐熱材料 コバルト合金 ODS合金 酸化物粒子 高温強度 耐酸化性

1. 研究開始当初の背景

Co 基耐熱材料は酸やアルカリに対する耐食性が優れるというメリットを有しているが、利用可能な強化機構が固溶強化と炭化物析出強化に限られるため、その適用範囲は発電用ガスタービンの第 3 段、4 段静翼や燃焼器などの 800 以下の比較的低い温度部位に使用が制限されている。そこで 1000 以上でも母相に溶けず熱的に極めて安定なナノ酸化物粒子を利用すれば、1000 以上の高温に耐える Co 基酸化物分散強化 (Oxide Dispersion Strengthened) 合金を実現できると考えた。

研究代表者はこれまで 20 年間、Fe 基や Ni 基の ODS 合金の研究開発を行い、それらの製造方法や特性評価に関わる枢要技術を有している。また、Co 基 ODS 合金について先行研究を行い、Fe 基や Ni 基の ODS 合金と同様にメカニカルアロイング処理で酸化物粒子の微細分散制御を達成できることを確認した。さらに 1000 以上で使用されるガスタービン動翼への適用を想定して、Co 基 ODS 合金においても、適正な Al 添加により耐酸化性確保に有効な Al_2O_3 スケール生成は可能であることを確認している。

2. 研究の目的

東京電力福島第一原子力発電所の甚大な放射線災害の影響で、今後は原子力発電で想定していた電力の一部をガスタービン火力発電で補うことが必須になっている。ガスタービンの第 1 段動翼などの温度的に厳しい部位には、現在 (Ni_3AlTi) 析出強化型の Ni 基耐熱材料が使用されているが、 (Ni_3AlTi) 析出物は 1000 以上では母相に溶け込み強化作用を失うため、Ni 基耐熱材料は 1000 以下の温度でしか使用できない。

これに対し、酸化物粒子で分散強化した Co-Al 系 ODS 合金を実現できれば、1000 を超える温度での使用が期待され、将来的には我が国の電力供給と CO_2 排出量削減に貢献することができる。

3. 研究の方法

(1) 材料設計・組織制御法開発

実用材料を想定して Co-20Cr-1.5Y₂O₃ をベース組成とし、熱力学解析ソフトを用いて Al 濃度をパラメータに生成する各相の体積率を制御した成分設計を行う。また、ボールミルによるメカニカルアロイング (機械的合金化) と放電プラズマによる粉末の焼結処理、熱間圧延により、Co-Al 系 ODS 合金を作製する。

(2) 組織形成機構の解明

生成する相とそこでの元素濃度、酸化物粒子の形態を 3 次元アトムプローブ (3DAP)、高分解能電顕を用いて解析する。

(3) 高温力学特性解析

作製した Co-Al 系 ODS 合金における各相の硬さをナノインデントにより測定する

とともに、マクロな平均硬さをマイクロピッカース硬さ計で測定する。高温 1000 での引張試験を行い、各相の体積割合と高温強度の関係を定量的に評価する。

(4) 最適材料設計

以上の結果に基づき、最適な Co-Al 系 ODS 複合材料の成分と製造プロセスを明らかにする。さらに将来のガスタービンへの適用を想定して、900 と 1000 での大気中酸化試験を行い、選定した成分が環境適合性にも優れていることを確認する。

4. 研究成果

(1) 材料設計・組織制御法開発

実用材料を想定して Co-20Cr-2.4Hf-1.5Y₂O₃(wt%) をベース組成とし、熱力学計算ソフトを用いて Al 濃度を 5wt%、10wt%、15wt% とした場合の Co 固溶体 (fcc 構造) と B2 相 (bcc 構造) の存在割合を求めた。ここで Hf は酸化物粒子をナノサイズの微細な Y₂Hf₂O₇ とするために添加するものである。求めた計算状態図上に 5wt%(5Al 材)、10wt%(10Al 材)、15wt%(15Al 材) の組成をプロットした結果を図 1 に示す。5Al 材は Co 固溶体主体、15Al 材は B2 相主体であり、10Al 材は Co 固溶体と B2 相がほぼ同量になるように設計した。

このような成分で配合した単体粉末を遊星ボールミルで 48 時間メカニカルアロイング処理した後、放電プラズマ焼結機で 1100、45MPa の条件で固化成形し、1200 での熱間圧延で板状に加工した。最終熱処理として 1200 × 1 時間の溶体化を行った。90% 以上の B2 相を含む 15Al 材は 1200 熱間圧延時に割れが生じて、後述の引張試験片を採取できなかった。これは bcc 構造の B2 相は脆いことに因る。B2 相が約 50% から成る 10Al 材は 5Al 材に比べ熱間加工性に劣ったが、割れ無く板状に加工することができた。

作製した試料の SEM による組織観察と EPMA による定量元素分析から、それぞれの試料を構成する Co 固溶体と B2 相の体積割合とそれらの組成 (Al 濃度、Cr 濃度) は図 1 に示した計算状態図と良く合致していることを確認した。一例として図 2 に示す 10Al 材では、SEM 組織から求めた B2 相の体積割合は 54% である。

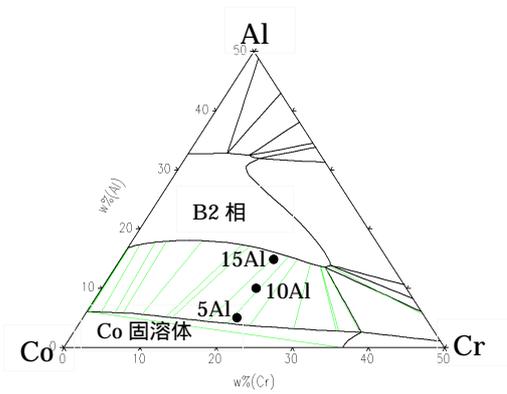


図1 計算状態図上にプロットした3種類の作製試料の成分

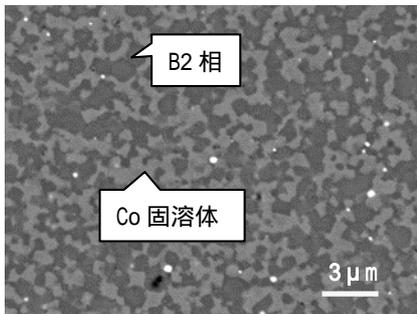


図2 10Al 材のSEM組織：濃灰色がB2相、薄灰色がCo固溶体

(2) 組織形成機構の解明

B2相とCo固溶体に存在する酸化物粒子を高分解能TEMにより調査した。B2相に存在する酸化物粒子を詳細観察した結果を図3に示す。酸化物粒子は約5nmサイズで微細に分散していることが分かる。これに対しCo固溶体の酸化物粒子は不均一で30nm程度に粗大化している(図4)。

3DAPにより、酸化物粒子の化学形態を調査した。その結果を図5に示す。酸化物粒子としては、 Al_2O_3 とY-Hf酸化物粒子が存在している。10nmサイズの Al_2O_3 の周りに微細なY-Hf酸化物粒子が付着して生成しており(図5(a))、その形態は $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ である(図5(b))。また10nm以上に成長した粗大なY-Hf酸化物粒子では、2重構造になっている特徴があり、内部は $\text{Y}_2\text{Hf}_7\text{O}_{17}$ 、外側は $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ であることが分かる(図5(c))。Al濃度が高いB2相では Al_2O_3 粒子が生成しやすく、それらとマトリクスとの界面で微細な $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 粒子が生成したことに起因している可能性がある。

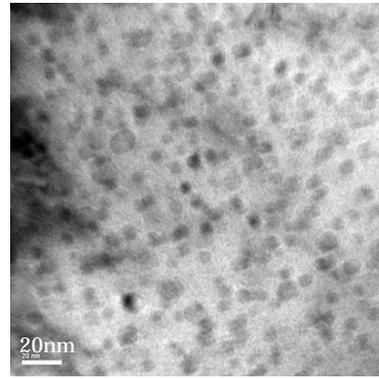


図3 B2相に存在する酸化物粒子のTEM像

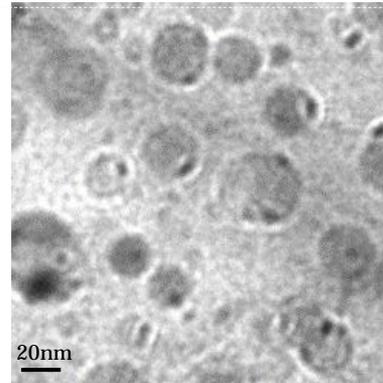


図4 Co固溶体に存在する酸化物粒子のTEM像

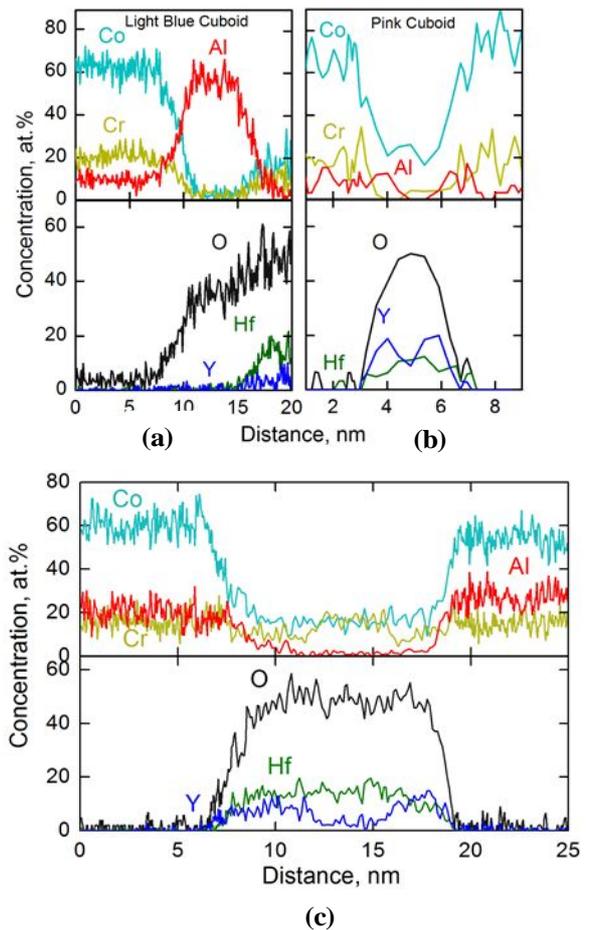


図5 3DAPによる酸化物粒子の解析結果

(3) 高温力学特性解析

5Al 材 (Co 固溶体主体)、10Al 材 (Co 固溶体と B2 相が等量)、15Al 材 (B2 相主体) を用いて、それぞれの相の硬さをナノインデントを用いて測定した (図 6)。規則相である B2 相は元々硬く、且つ酸化物粒子も微細に分散していることから、Co 固溶体よりも高硬度である。各試料のマクロな平均的な硬さをマイクロピッカース硬さ計で測定した結果を図 7 に示す。硬い B2 相の増加に伴い、平均的な硬さは増加した。

熱間圧延で割れが生じた 15Al 材を除く 5Al 材と 10Al 材について、1000 °C での引張試験を行った。歪速度は 10^{-3}s^{-1} である。また、 Y_2O_3 を含まない 10Al 材も同様のプロセスで作製し、引張試験を行った。これらの結果を図 8 に示す。5Al 材と 10Al 材は同等の引張強さで、イットリアを含まない No Y_2O_3 材から大幅に強度が増加した。これは酸化物粒子の効果である。しかし、前節で求めた酸化物粒子の分散状態から分散強化応力を推定すると、1000 °C で 300MPa~400MPa の引張り強さが期待される。実際に得られた強度は 100MPa とこれより低い。この原因として、図 2 に示すように結晶粒サイズが $1\mu\text{m}$ 以下であることから、粒界部で変形・破壊が進行したためと考えられる。今回作製した 5Al 材や 10Al 材の結晶粒内には酸化物粒子で強化されていることから、変形は弱化部である粒界に沿って進行した可能性が高い。今回作製した 5Al 材や 10Al 材は、粒界変形が顕在化しない 700 °C 以下の温度では極めて高い強度を示すこと予想され、今後確認する必要がある。一方、実用材として不可欠な延性は、これらの試料で十分に確保されている。

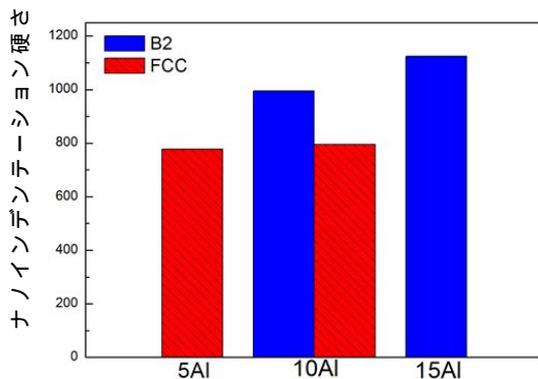


図 6 ナノインデントによる B2 相と Co 固溶体のナノ硬さ測定結果

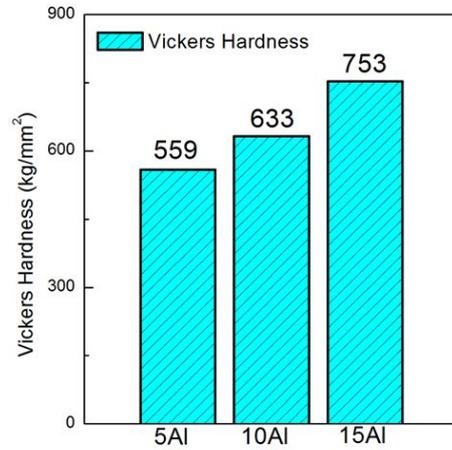


図 7 各試料のマイクロピッカース硬さ測定結果

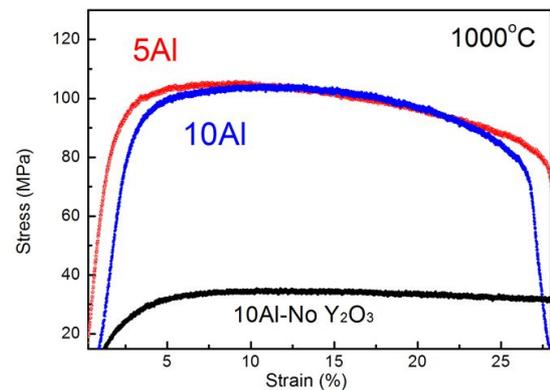


図 8 5Al 材と 10Al 材の引張試験結果 (1000 °C)

(4) 最適材料設計

将来のガスタービンへの適用を想定して、作製した 5Al 材と 10Al 材について 900 °C と 1000 °C で大気中酸化試験を行った。Al 濃度を 5wt% から 10wt% に増加すると耐酸化性は著しく向上した (図 9)。これは耐酸化に有効な Al_2O_3 スケールが表面に形成するためである。さらに 10Al 材では 900 °C に比べ 1000 °C でむしろ酸化増量は小さくなっている。これはより高温で Al_2O_3 から成長速度の遅い $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相変態が促進したためである。このように 10Al 材は 1000 °C において優れた耐酸化性を有していることが確認された。この酸化レベルをすでに実用化されている Ni 基 ODS 合金や Fe 基 ODS 鋼と比較すると、同等レベルにある (図 10)。

以上の結果に基づくと、Co-Al 系 ODS 合金の成分は製造性、高温強度、耐酸化性の観点から、Co-20Cr-10Al ベースが最適と考えられる。

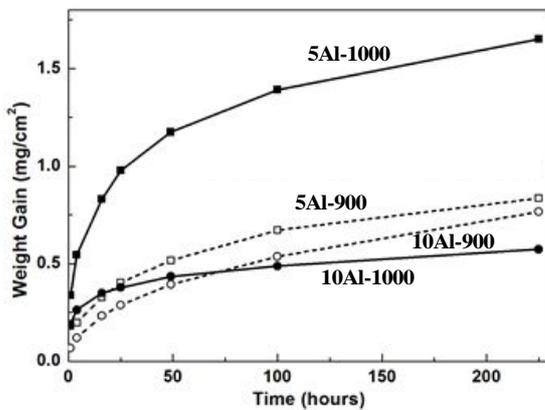


図9 5Al材と10Al材の大気中酸化試験結果 (1000)

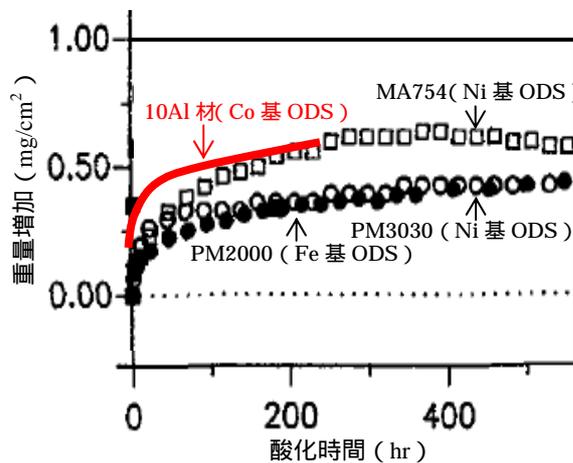


図10 10Al材とFe基ODS鋼、Ni基ODS合金の酸化挙動比較 (大気中1000)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- (1) H. Yu, S. Ukai, N. Oono, T. Sasaki, Microstructure characterization of Co-20Cr-(5,10)Al oxide dispersion strengthened superalloys, Materials Characterization, 有, 112 (2016) 188-196.
- (2) T. Sasaki, K. Takezawa, S. Ukai, N. Oono, S. Hayashi: Effect of heat treatment on the hardness and microstructure in Co-3Al-1.5Y2O3-1.2Hf ODS alloy, Materials Science & Engineering, 有, A 601 (2014) 139-144.

〔学会発表〕(計6件)

- 1) H. Yu, S. Ukai, N. Oono, T.T. Sasaki, Mechanical properties of Co-20Cr-(5, 10, 15) Al ODS Superalloys, 日本金属学会第158回春期講演大会, 葛飾区, 2016.3.23
- 2) 余浩, 鵜飼重治, 大野直子, 林重成, 「Effects of Al and Cr contents on the

high-temperature oxidation in Co-20Cr-(5,10,15)Al ODS Superalloys」, 日本金属学会大157回秋期講演大会, 福岡市, 2015.9.17

- 3) 余浩, 鵜飼重治, 大野直子, 林重成, 「High-Temperature Oxidation of Co-20Cr (-5, 10) Al ODS Superalloys in Air Condition」, 日本金属学会第156回春期講演大会, 文京区, 2015.3.19
- 4) H. Yu, S. Ukai, N. Oono, T. Sasaki, 「Microstructure characterization of Co-20Cr-(5,10) Al ODS Superalloys」, 日本金属学会第155回秋期講演大会, 名古屋市, 2014.9.24
- 5) 山岸翔太郎, 鵜飼重治, 林重成, 大野直子, 佐々木泰祐, 「Co-Al基ODS合金の再結晶挙動」, 日本金属学会第153回秋期大会, 金沢市, 2013.9.19
- 6) 山岸翔太郎, 鵜飼重治, 大野直子, 林重成, 佐々木泰祐, 「Co基ODS合金の結晶粒粗大化」, 日本金属学会第151回秋期大会, 松山市, 2012.9.19

〔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

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/AHTM/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鵜飼 重治 (UKAI SHIGEHARU)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 00421529

(2)研究分担者

佐々木 泰祐 (SASAKI Taisuke)
国立研究開発法人物質・材料研究機構
研究者番号: 30615993

(3) 大野 直子 (OONO NAKO)

北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 40512489