

学位論文題名

Ni アルミナイド / α -Cr 複層皮膜による

NiCr 合金の耐酸化性向上に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、ボイラー、ガスタービンなどのエネルギー変換機器では高熱効率化と省エネ・炭酸ガス排出抑制などの環境保全の観点から、稼働温度が上昇しており、今後、材料の使用環境はますます苛酷になることが予想されている。従って、コーティング層にはより一層の耐食性付与と長寿命化が望まれている。

Ni-Al 系金属間化合物は、耐酸化性に優れた耐熱合金として期待され一部実用化されているが、本研究では、Ni-Cr 合金への耐酸化性コーティング材としての応用について検討した。特に、Ni めっき後 Al パック処理(高 Al 活量)により Ni_2Al_3 を形成した後、熱処理を行うプロセスで、外層 β -NiAl 相と内層 α -Cr 相の複層構造を有するコーティング層が形成可能であることを見いだした。このプロセスは CVD、PVD に代表される他のコーティングプロセスと異なり、真空設備を使用せず、また工業的に導入が容易なことを特徴としている。外層 β -NiAl 相が安定な Al_2O_3 生成によって保護され、さらに、内層 α -Cr 層が Al 拡散障壁層として機能すれば、コーティング層の長寿命化が期待できる。

第 1 章は、工学的背景および β -NiAl を Al リザーバー層とする場合の拡散障壁層の研究開発の現状についてまとめ、本研究で提案した外層 β -NiAl 相と内層 α -Cr 相の複層構造を有するコーティング層の目的について述べた。

第 2 章では Ni-10~40at%Cr 合金に対して、上述の複層コーティングを形成することを試み、Cr 濃度が 20at%より高い Ni-Cr 合金に対して β -NiAl/ α -Cr コーティングを形成させることに成功した。また、母材 Cr 濃度が 20at%以下の合金の場合、 α -Cr 相は拡散により消失したが、Ni メッキ前に NiCr 合金母材表面に Cr 富化処理を行うことで、同様のコーティングが得られた。

第 3 章では、第 2 章の酸化試験の結果から、このコーティング層の耐酸化性は β -NiAl 上に形成した保護的 Al_2O_3 皮膜の密着性に大きく依存することが明らかとなったことから、耐酸化性向上を目的に、第 3 元素添加による保護的 Al_2O_3 皮膜の密着性の向上と、 α -Cr 相の安定化について検討した。特に、Ni-40Cr 合金に対して多種の元素(10 元素)を添加し、 β -NiAl/ α -Cr の複層構造を有するコーティングを形成した。これらの合金について、大気中;1273K で、2332.8ks までサイクル酸化試験を実施した。サイクル酸化時の質量増加と表面スケールの剥離、等の観察から、添加元素により、結果は 4 つのグループに分類できることを明らかにした。(グループ 1:酸化皮膜が剥離しない X=Zr; グループ 2: 初期にスケール剥離 X=V, Re; グループ 3: 途中でスケール剥離のため質量低下 X=Rh,

Ru ; グループ4: 酸化量は増加傾向にあるが一部剥離 X= Ir, Pt, Nb, Ta, Ti.)

第4章では、 α -Cr 層の安定化と表面酸化皮膜の剥離抑制を同時に達成することを目的として、Ni-40Cr-3Re 合金及びCrと全率固溶体を生成する高融点金属であるWを添加したNi-40Cr-5Wにそれぞれ1at%Zrを添加した合金について酸化挙動を調べた。この結果、WとReは α -Cr層に濃化し、酸化試験前後で α -Cr層の厚さに変化は見られないことから、これら元素の添加は α -Cr相の安定化に有効であることが確認された。Zrを添加しない場合、酸化量は酸化時間の経過に伴っていったん増加した後、スケールの剥離を伴って減少に転じる。Zr添加合金では、酸化試験終了時まで放物線則に従って増加し、酸化物スケールの剥離は見られなかった。酸化試験後の合金表層のEPMA分析の結果をもとに剥離抑制の要因を調べた結果、 Al_2O_3 皮膜は試料表面だけではなく β -NiAl内部にペッグ状(凹凸)に形成し、さらにZrは Al_2O_3 皮膜と接して β -NiAlの粒界に偏折し、一部は皮膜表層直下で内部酸化している状況が確認できた。この分布形態が Al_2O_3 皮膜の剥離抑制につながったと推定される。

第5章では、保護酸化物のコーティング層からの剥離を抑制し、さらに、 α -Cr層の安定化に対するZrとReの複合添加効果について調査した。Zr添加量については、内部酸化が発生しない最適添加量を把握する目的で0.1~1.0at%の範囲で変化させた。その結果、Ni-40Cr-3Re合金に0.2at%Zr以上添加した場合、2400ksの酸化時間内でいずれの合金も放物線則に従い、表面の Al_2O_3 は、 β -NiAl内部側に食い込む形で剥離せずに存在しており、その範囲は最大で試料表面から39 μ mであった。一方0.1at%Zrを添加した場合、短時間側では放物線則に従って重量増加を示し、2400ks酸化試験後もZrの内部酸化の形態は示さず、かつ表面の保護酸化皮膜は剥離しなかった。このことから、本酸化試験時間範囲で、Zr添加量は0.1at%が最適であることが示された。

第6章では、第2章から第5章の結果を基に、Niアルミナイド/ α -Cr複層皮膜を形成させたNi-40at.%Crの第3添加元素による皮膜剥離抑制メカニズムと α -Cr層の拡散バリア能について論じ、その機構を明らかにした。

第7章では、Niめっき後に高Al活量拡散処理により形成した Ni_3Al_2 皮膜が予備熱処理または高温酸化の過程で、 β -NiAl/ α -Crの複層コーティングに変化する過程(自己形成コーティング)を見出し、そのNi-Cr合金への耐酸化性コーティングとしての可能性について検討し、それを実証した成果を要約している。

学位論文審査の要旨

主査	教授	成田 敏夫
副査	教授	大塚 俊明
副査	教授	大貫 惣明
副査	教授	黒川 一哉
副査	助教授	大笹 憲一

学位論文題名

Ni アルミナイド / α Cr 複層皮膜による

NiCr 合金の耐酸化性向上に関する研究

近年、ボイラー、ガスタービンなどのエネルギー変換機器では、高熱効率化と省エネ・炭酸ガス排出抑制などの環境保全の観点から、稼働温度が上昇しており、材料の使用環境はますます苛酷になると予想される。従って、コーティング層にはより一層の耐食性付与と長寿命化が望まれている。

本研究では、Ni めっき後 Al パック処理(高 Al 活量)して Ni_2Al_3 を形成した後、高温で熱処理すると、外層 β -NiAl 相と内層 α -Cr 相の複層構造を有するコーティング層が自然に形成することを見いだした。このプロセスは CVD、PVD 等に代表される他のコーティングプロセスで必須の真空設備等を必要とせず、低コストプロセスであるという特徴を有する。外層 β -NiAl 相は保護的な Al_2O_3 スケールを生成し、内層 α -Cr 層は Al の拡散障壁層としての機能を有することから、長寿命・高信頼性のコーティングが期待できる。

Ni-10~40at%Cr 合金に対して、上述の複層コーティングを形成することを試みた結果、Cr 濃度が 20at% より高い Ni-Cr 合金に対して β -NiAl/ α -Cr コーティングを形成させることに成功した。また、母材 Cr 濃度が 20at% 以下の合金の場合、 α -Cr 相は拡散により消失したが、Ni メッキ前に NiCr 合金母材表面に Cr 富化処理を行うことで、同様のコーティングが得られることを確認している。

コーティング層の耐酸化性は β -NiAl 上に形成した保護的 Al_2O_3 皮膜の密着性に大きく依存することが明らかとなったことから、耐酸化性向上を目的に、第 3 元素添加による保護的 Al_2O_3 皮膜の密着性の向上と、 α -Cr 相の安定化について検討した。特に、Ni-40Cr 合金に対して多種の元素(10 元素)を添加し、 β -NiAl/ α -Cr の複層構造を有するコーティングを形成させた。これらの合金について、大気中;1273K;2332.8ks までサイクル酸化試験を実施した結果、サイクル酸化時の質量増加と表面スケールの剥離、等の観察から、添加元素の効果は次の 4 つのグループに分類できることを明らかにした。

グループ 1: 酸化皮膜が剥離しない $X = \text{Zr}$;

グループ 2: 初期にスケール剥離 $X = \text{V}, \text{Re}$;

グループ 3: 途中でスケール剥離のため質量低下 $X = \text{Rh}, \text{Ru}$;

グループ 4: 酸化量は増加傾向にあるが一部剥離 $X = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}$ 。

α -Cr 層の安定化と表面酸化皮膜の剥離抑制を同時に達成することを目的として、Ni-40Cr-3Re 合金及び Cr と全率固溶体を生成する高融点金属 W を添加した Ni-40Cr-5W にそれぞれ 1at%Zr を添加した合金について酸化挙動を調べた。この結果、W と Re は α -Cr 層に濃化し、酸化試験前後で α -Cr 層の厚さに変化は見られないことから、これら元素の添加は α -Cr 相の安定化に有効であることを確認している。酸化量は、Zr 添加合金を除いて、酸化時間の経過に伴っていったん増加した後、スケールの剥離を伴って減少に転じた。しかし、Zr 添加合金では、酸化試験終了時まで放物線則に従って増加し、酸化物スケールの剥離は見られなかった。酸化試験後の合金表層の EPMA 分析の結果をもとに剥離抑制の要因を調べた結果、 Al_2O_3 皮膜は試料表面だけではなく β -NiAl 内部に食い込む形で形成し、さらに Zr は Al_2O_3 皮膜と接して β -NiAl の粒界に偏折し、一部は皮膜表層の直下で内部酸化している状況が確認している。この分布形態が Al_2O_3 皮膜の剥離抑制につながったと推定している。

保護酸化物スケールの剥離を抑制し、さらに、 α -Cr 層を安定させる効果を目的に、Zr と Re の複合添加効果について調査した。Zr 添加量については、内部酸化が発生しない最適添加量を把握する目的で 0.1~1.0at%の範囲で変化させた。その結果、Ni-40Cr-3Re 合金に 0.2at%Zr 以上添加した場合、2400ks の酸化時間内でいずれの合金も放物線則に従い、表面の Al_2O_3 は、 β -NiAl 内部側に食い込む形で剥離せずに存在しており、その範囲は最大で試料表面から $39\mu\text{m}$ であった。一方 0.1at%Zr を添加した場合、短時間側では放物線則に従って重量増加を示し、2400ks 酸化試験後も Zr の内部酸化の形態は示さず、かつ表面の保護酸化皮膜は剥離しなかった。このことから、Zr 添加量は 0.1at%が最適であることを明らかにしている。これらの結果から、著者は Ni アルミナイド/ α -Cr 複層皮膜を形成させた Ni-40at.%Cr の第 3 添加元素による皮膜剥離抑制メカニズムの解析と α -Cr 層の拡散バリア能について論じている。

これを要するに、著者は、高 Al 活量拡散処理により Ni-Cr 合金に形成した Ni_3Al 皮膜は高温酸化の過程で自然に β -NiAl/ α -Cr の複層コーティングに変化する過程を見出し、その Ni-Cr 合金への耐酸化性コーティングとしての可能性について実証したもので、高温材料工学と腐食・防食工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。