

学位論文題名

Ni-低 Al-Pt 合金の水蒸気含有雰囲気中の高温酸化挙動に関する研究

(Study on the effect of water vapor on high temperature oxidation of Ni-Al-Pt alloys)

学位論文内容の要旨

耐熱材料が使用される高温燃焼環境下では、雰囲気中に水蒸気が存在する。水蒸気は耐熱合金の高温酸化挙動に影響を及ぼすことが知られており、これまでに、高温で保護性 Cr_2O_3 スケールを生成するステンレス鋼やボイラーチューブ用鋼に代表される Fe-Cr 基合金の水蒸気含有雰囲気中における高温酸化挙動が多数報告されている。一方、ジェットエンジンのタービン翼等に用いられる Al_2O_3 スケールを形成する Ni 基耐熱合金やコーティングの高温酸化挙動におよぼす水蒸気の影響については不明な点が多く残されている。

本研究は、近年、ジェットエンジン動翼の耐酸化コーティングとして使用され始めた $\gamma'+\gamma$ -Ni-Al-Pt 合金の水蒸気含有雰囲気中における高温酸化挙動を検討し、水蒸気が Al_2O_3 スケールの生成、成長および相変態に及ぼす影響について検討するとともに、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。

本論文は全 7 章から構成される

第 1 章は緒論であり、水蒸気が耐熱合金の高温酸化に与える影響についての従来行われてきた研究を解説し、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、本研究の実験方法について、実験装置および実験に用いた試料、高温酸化実験に用いた環境とその調整法、酸化実験後の各種分析手法について説明した。

第 3 章では、高温熱サイクル環境下での Ni-22Al-5Pt および 10Pt 合金の高温酸化における水蒸気の影響について、酸化の動力学的な観点から調査した。その結果、どちらの合金においても酸化は、ごく初期に著しい酸化が生じる段階と、その後の比較的緩やかに進行する段階で構成されることが分かった。酸化初期の急激な酸化重量増加は Pt 濃度が低いほどより顕著であった。また、水蒸気は、この初期酸化量を著しく増加させることが明らかになった。一方、長時間側における緩やかな酸化の段階では、酸化速度定数は、水蒸気中で酸化した試料がより小さな値を取ることが分かった。

酸化動力学に及ぼす Pt 濃度の影響については、低 Pt 合金では、 γ 相中の濃度が低いことがスケールの初期生成を遅延し、その結果、酸化量を増大させたと推定した。また、生成した酸化物の観察・分析より、水蒸気は、さらに初期スケールの生成を抑制していることが明らかになった。これら、短時間および長時間のそれぞれの酸化段階におよぼす水蒸気の影響は、次章以降でより詳細に検討した。

第 4 章では、第 3 章の結果を受けて、 γ' -Ni-25Al-(0,5,10)Pt 合金の、乾燥空気および空

気 + 水蒸気雰囲気における短時間の酸化挙動を検討し、水蒸気が初期酸化に与える影響について調査・検討した。いずれの雰囲気中でも合金中の Pt 濃度が低下すると酸化初期には合金中に内部酸化層が生成する。また、生成する内部酸化物層は、水蒸気中の酸化では、乾燥空気中よりも厚くなることが明らかとなった。すなわち水蒸気は、合金中の酸素の移動度を増加させる影響があることを示唆している。また、これら結果より、水蒸気は Al_2O_3 スケールが生成するための合金中の臨界 Al 濃度および Pt 濃度を増加させることを明らかにした。

一方、酸化初期より Al_2O_3 スケールを生成する十分な Al および Pt 濃度を含有する合金では酸化初期に形成した Al_2O_3 スケールは、XRD 回折結果からいずれの雰囲気でも $\theta-Al_2O_3$ であったことから、酸化の初期段階では、形成する Al_2O_3 への水蒸気の影響は少ないことを明らかにした。

第 5 章では、第 3 章の結果を受けて、酸化初期より Al スケールを形成する Ni-25Al-10Pt 合金を用いて、乾燥空気および空気 + 水蒸気雰囲気、長時間のサイクル酸化試験を行って、長時間酸化における水蒸気の影響について検討した。乾燥空気中では初期に形成した準安定 $\theta-Al_2O_3$ スケールは比較的短時間で $\alpha-Al_2O_3$ へと相変態したが、水蒸気含有雰囲気中では $\theta-Al_2O_3$ スケールは、500h 酸化後も残存していた。また、この場合、スケールは、連続した $\alpha-Al_2O_3$ の上部で $\theta-Al_2O_3$ が粗大化していることが分かった。すなわち、水蒸気は準安定 $\theta-Al_2O_3$ を安定化させることが示された。一方、水蒸気含有雰囲気中の酸化重量変化は、準安定相が残存しているにも関わらず、乾燥雰囲気中と比較して小さくなった。これらの結果から、水蒸気含有雰囲気中では、 $\alpha-Al_2O_3$ の成長速度が低下することが明らかになった。 $\theta-Al_2O_3$ の水蒸気含有雰囲気中での安定化は、水蒸気含有雰囲気中で酸化初期に Al と同時に酸化された Ni がスピネル構造を有する $NiAl_2O_4$ 相を形成し、これが類似の結晶構造 (モノクリニック型) を有する $\theta-Al_2O_3$ を安定化させるためであると提案した。一方、水蒸気による $\alpha-Al_2O_3$ の成長速度の低下は、 $\alpha-Al_2O_3$ スケールの成長を支配する拡散種として水酸化物イオンや水蒸気分子の可能性を検討したが、これらに関する確証を得ることは本研究では達成できなかった。

第 6 章では、NiO スケールのみを形成する純 Ni の高温酸化におよぼす水蒸気の影響を調査し、そのメカニズムを検討した。酸化は雰囲気によらず放物線的に進行し、NiO のみが形成したが、水蒸気含有雰囲気では緻密な NiO 層の上部に、粉末状の NiO の多孔質層が形成する 2 層スケールが形成することが分かった。また、粉末状 NiO は緻密層と多孔質層の界面にて生成することを発見した。また、多孔質層の生成および成長は、母材からの Ni イオンの供給が必要であることを明らかにした。このようなスケール構造を生成する理由として、NiO スケールの焼結性が水蒸気により低下する機構を提案した。

第 7 章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主 査 准教授 林 重 成
副 査 教 授 鵜 飼 重 治
副 査 教 授 黒 川 一 哉

学 位 論 文 題 名

Ni-低 Al-Pt 合金の水蒸気含有雰囲気中の高温酸化挙動に関する研究

(Study on the effect of water vapor on high temperature oxidation of Ni-Al-Pt alloys)

発電用や航空機エンジンに用いられるガスタービンの動翼には、耐熱性に優れる Ni 基超合金が使用されているが、耐熱性および耐酸化性確保のため、遮熱コーティングおよびボンドコーティングが適用される。現在使用されるボンドコーティングは、Ni-50Al 組成を主体とした β 相からなる高 Al 組成のコーティングから構成されるが、これを次世代の高強度型 Ni 基超合金に適用すると、高 Al 組成のコーティングと基材との相互拡散により、超合金基材中に極めて脆い有害相が形成し、超合金基材の機械的特性を著しく低下させることが問題となっており、新たなコーティングの開発が急務となっている。この問題に対して、近年、 $\gamma + \gamma'$ 相を構成相とする高 Pt+ 低 Al 組成のコーティングが開発され実機への適用が進められているが、実用化に対して Pt 濃度の低減および、燃焼ガス環境下に含まれる水蒸気の高温酸化挙動に関する検討が必要となっている。特に水蒸気は、耐熱合金の高温酸化挙動に悪影響を及ぼすことが知られているが、アルミナスケールを形成する Ni 基合金の水蒸気含有雰囲気中での酸化挙動は不明な点が多く残されている。

本論文は、 $\gamma' + \gamma$ 相を構成相とする Ni-(22~25)Al-(5~10)Pt 合金の 1000 °C における大気中および水蒸気含有雰囲気中での高温酸化挙動を理解することを目的として研究したもので、以下の成果が得られている。

(1) 大気中における高温酸化では、Pt 濃度は 10 パーセントまで低下させることが可能であるが、水蒸気を含む雰囲気中においては、厚い Ni を含む酸化スケールが生成するため、Al または Pt 濃度の低減は難しいことが明らかになった。また、水蒸気含有雰囲気中の酸化では、酸化初期にて著しい酸化が生じること、一方、長時間の酸化ではアルミナスケールの成長速度が低下することを発見した。

(2) 酸化の初期挙動の詳細な検討から、水蒸気含有雰囲気中では、酸化初期にアルミナスケールが形成せず、酸化は内部酸化モードで進行することが明らかになった。一方で水蒸気は内部酸化層の成長には影響を与えないこと、酸化初期に生成する遷移酸化物スケールを多孔質にすることが実験的に明らかになった。これら結果より、初期に形成した遷移酸化物スケール/合金界面の酸素分圧が、水蒸気含有雰囲気中では十分に低下せず、酸化の初期に内部酸化モードとなるメカニズムを提案した。

(3) 水蒸気含有雰囲気中では、準安定アルミナスケールが極めて長時間安定に存在することを発見した。すなわち水蒸気は準安定アルミナ相の安定性を増加させることを発見した。また、準安定アルミナスケールを構成する極めて微細な結晶粒が、長時間の酸化によ

り著しく粗大化し、巨大なファセット状態となることが明らかになった。このことより、準安定アルミナスケールの粒成長による結晶粒界の減少が、相変態を遅延した要因の一つであることを提案した。また、この準安定相アルミナの存在が、合金側に生成した安定アルミナスケール中の酸素分圧勾配を低下させたため、アルミナスケールの成長を律速する安定アルミナスケールの成長速度を低下させたと結論した。

これら (2)(3) は、これまで学術的にも不明な点が多く残されていたアルミナスケールを生成する耐熱合金の水蒸気含有雰囲気中における高温酸化挙動に関して、学術的に極めて有益な結果を与えることから、高温酸化分野の進展に貢献するものとして高く評価出来る。

これらを要するに、著者は、Ni 基超合金に適用するボンドコーティング材料の高温酸化挙動の検討から、耐酸化性確保のために必要なアルミニウムおよびプラチナの最適組成を提案したとともに、産業的に重要であるアルミナスケールの相変態および成長におよぼす水蒸気の影響に関する新たな知見を得たものであり、工学的かつ学術的な進歩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。