

平成 26 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	理工学研究科材料工学専攻
研究者 (ふりがな)	林 重成 (はやし しげなり)
タイトル	耐酸化性に優れたアルミナスケール形成単相オーステナイト系耐熱鋼の創成
助 成 名	創成的研究賞
採択金額	2,000,000 円

研究の背景

現在広く用いられる耐熱鋼、耐熱ステンレス鋼は、表面に形成する保護性クロミアスケールにより高温過酷環境中から保護される。一方、近年の省エネルギー等により熱稼働機器の稼働環境はより高温過酷となっており、上限使用温度が約 800℃のクロミアスケールによる耐酸化性の確保はほぼ限界である。アルミナスケールは高温安定性に極めて優れ、1200℃以上でも優れた耐酸化性を提供する。しかしながら、オーステナイト耐熱鋼上にアルミナスケールを形成するためには、高濃度(15at%以上)のアルミニウムの添加が必要であり、これが固くて脆い高アルミニウム金属間化合物相の析出をもたらすこととなり、加工性を著しく損なう要因となり、アルミナスケール形成オーステナイト系耐熱鋼の実用化が困難になっている。

結果と考察

本研究では、金属間化合物が形成しない十分に低 Al 組成のオーステナイト系 Fe-Ni-Cr 合金上にアルミナスケールを形成させるための手法として合金中への Cu 添加に着目し、主に、(1)Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金系におけるオキサイドマップの決定および(2)Cu 添加によるアルミナスケールを形成するために必要な臨界 Al 濃度低減機構を解明することを目的として実験を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) オキサイドマップの検討

Fig. 1(a) に本研究で取得したオキサイドマップを示す。オキサイドマップの更なる高信頼化のためにはさらなる実験が必要ではあるが、約 6at%以上の Cu 添加により合金表面上には 8%の Al 添加によりアルミナスケールが形成することがわかる。

また、Fig. 1(b)に示す Fe-Ni-Cr 擬三元系の状態図では、Al および Cu の添加は FCC 領域を不安定化 (相領域の減少) することがわかった。この FCC 領域の不安定化は BCC 安定化元素である Al 添加の影響と思われるが、FCC 領域に Cu 添加の影響はあまり認められなかった。Fig. 2(b) 中に斜線で示した領域は、オーステナイト Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金系において、オーステナイト単相かつアルミナスケールが形成する領域であり、本研究で提案する合金の基本組成を明らかにする事が出来た。

(2) 臨界 Al 濃度低減におよぼす Cu の影響

本研究で提案する Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金は多元系であり、本実験項目では、Cu の効果をより分かり易く検討するために、より単純な Ni-Al-Cu 三元系合金を実

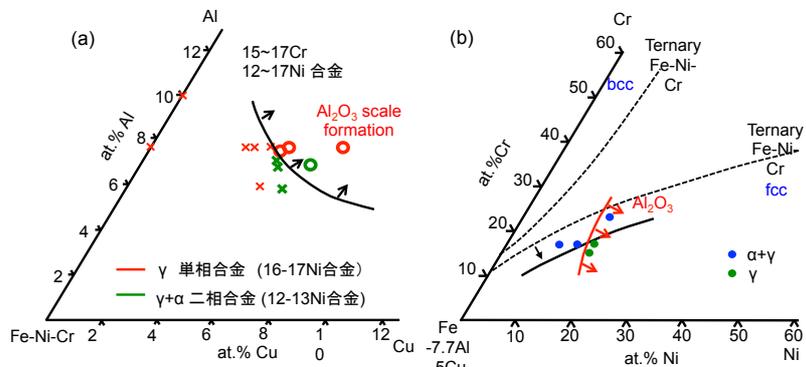


Fig. 1 Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金の 1000℃, 大気中におけるオキサイドマップ それぞれ(a) (FeNiCr)-Al-Cu, (b) (FeAlCu)-Ni-Cr とした場合

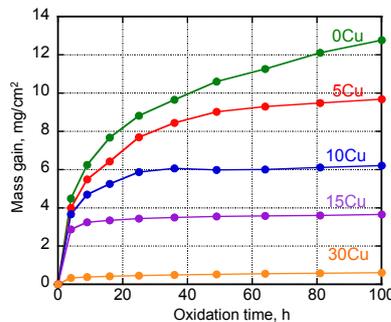


Fig. 2 Ni-Al-Cu 合金の 1000℃, 大気中における酸化重量変化

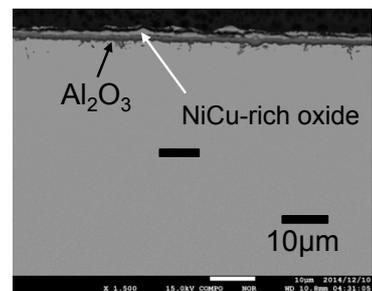


Fig. 3 Ni-Al-30Cu 合金の 1000℃, 大気中における 4h 酸化後の断面組織

験に使用した。

Fig. 2 に示すように、Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金と比較してその効果は弱い(Cu 添加量が多い)が、Ni-Al-Cu 合金でも Cu 添加による耐酸化性の向上は認められ、Cu 添加量の増加に伴って合金の酸化量は低下することがわかった。また、Fig. 3 に示した酸化後の断面組織から、Ni-12Al-30Cu 合金では緻密なアルミナスケールの形成も認められ、Cu はアルミナスケールの形成を促進している。本実験項目では、さらに GD-OES を用いた表面分析および、Ni-Cu 系合金中

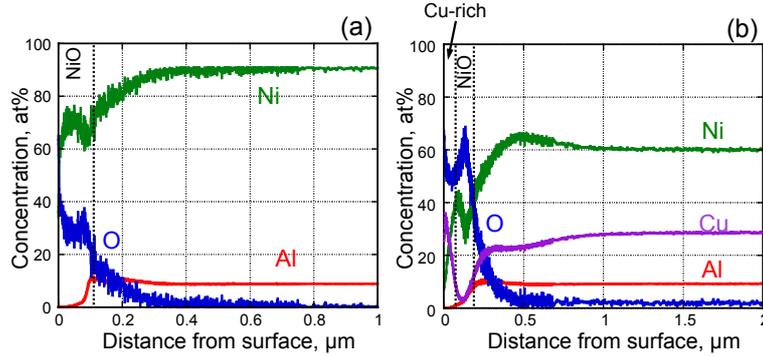


Fig. 4 60s 酸化後の Ni-Cr-Al-Cu 合金の表面 GD-OES 測定結果
(a) Ni-14Al, (b) Ni-14Al-30Cu

での Al および O の拡散係数に及ぼす Cu の影響等に関する文献調査を行った。Fig. 4 に 60 秒間酸化を行った Ni-12Al および Ni-12Al-30Cu 合金の GD-OES による表面分析結果を示す。どちらの合金上にも 60 秒酸化後には、アルミナスケールの形成が認められないが、Cu 添加合金ではスケールの最表面に Cu 酸化物が形成し合金表面側で脱 Cu が生じた結果、Ni が合金表面に濃縮していることがわかった。この合金表面における Ni の濃縮が、アルミナスケールの形成を促進したことが予想される。一方、その理由については、アルミナスケール形成に顕著に影響を与える合金中の O および Al のオーステナイト相中の拡散におよぼす Cu の影響はこれまで報告されておらず、Ni の濃縮がアルミナスケール形成におよぼす動力的効果については明らかにすることが出来なかった。引き続き拡散データの取得も含めた検討が必要である。

結論と今後の課題

本研究では、オーステナイト系 Fe-Ni-Cr-Al-Cu 合金に関して、オーステナイト相安定化におよぼす Al, Cu 添加の影響を検討するとともに、アルミナスケールが形成する組成範囲を取得して、合金設計に向けた基本組成を決定した。また、Cu によるアルミナスケール形成のための臨界 Al 濃度低減機構を検討し、合金表面近傍に形成した脱 Cu および Ni 濃化層がアルミナスケール形成を促進している可能性が高いことを示した。一方、文献調査からはより単純な Ni-Cu-Al 系においても、各元素の拡散係数等のデータベースが全く報告されておらず、さらなる検討のためにはこれらのデータベースの整備が急務であることがわかった。

本研究で提案するアルミナスケールを形成するオーステナイト系耐熱合金の実用化のためには、上述したデータベースの整備を行い、それを用いてアルミナ形成機能の促進メカニズムを解明することに加えて、炭化物や窒化物等を用いた機械的特性の向上手法等、主として機械的特性に関する検討が必要である。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品 1	試料自動回転機	490,914
備品 2	プロセスリテーナー	388,800
備品 3	X線高温ステージコントロール用 PC	99,900
備品 4	真空乾燥機	199,800
消耗品		325,512
旅費	米国 (215,880, 52,534), 長岡技科大 (2名, 35,100, 32,200)	495,074
その他		0
合計		2,000,000

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。