

科学技術庁

金属材料技術研究所

ASEAN地域大気腐食試験/

CVDでW粉末にHfC被覆/

Ni基耐熱合金組織の応力依存性

ASEAN地域における5年間の大気腐食試験

—— タイ、フィリピンの計8箇所データを収集 ——

地球規模での材料の大気腐食評価を行うための国際共同研究はISO(国際標準機構)その他で実施されてきた。大気腐食データの収集活動の中で、世界の成長中心である東南アジアを含む熱帯モンスーン地区のデータはとかく欠落し勝ちであり、地球規模の大気腐食性データベース作成に寄与するために、当研究所ではタイ科学技術研究所(TISTR)およびフィリピン工業技術開発研究所(ITDI)と共同で両国内各4箇所各種無塗装金属、塗装鋼などの大気腐食試験を1989年より5カ年計画で実施してきた。その結果を以下に紹介する。

ISOでは環境の指標として侵食速度の低い順にC1からC5の5段階の分類を与えている。ASEAN内8箇所のデータから、大都市の値としてC3、海岸のすぐ隣接地ではC4~C5を得た。また、大気汚染の低い地域ではC1~C2と世界的に見てもきわめて低いレベルであった。図1はタイHua-Hin地区における各種金属の1年間の腐食速度を海岸線からの距離の関数として両対数グラフにプロットしたものである。金属の腐食はその距離に著しく

敏感である。特に亜鉛および炭素鋼では影響が顕著でC5に対応している。海岸から150m以上離れると海洋の影響は減少して、腐食速度も湿帯を中心に求められた世界の平均値C3に近い。図1はアルキド樹脂塗装鋼板の光沢保持率の変化も示している。大気暴露によるポリマーの1~2年間の経時劣化は明瞭であるが、海洋の影響は小さい。標準ポリエチレン膜を用いて調べた結果、ポリマーの劣化度は太陽光の積算紫外線量に比例することが分かった。タイおよびフィリピン地域での劣化速度は筑波地区のほぼ2倍である。

図2はISOが行った世界49箇所での試験結果から得た炭素鋼と亜鉛の腐食速度の相関を示す。これに今回のタイにおける試験結果を重ねて示した。世界的傾向として鋼の大気腐食速度は亜鉛の20倍である。タイにおける腐食データはこの回帰直線上にあり、湿帯、冷湿帯と比較して、熱帯地域での大気腐食データに特異性は認められなかった。また、炭素鋼の大気腐食の時間依存性がほぼ $\Delta W = k\sqrt{t}$ の形で表せることを確認した。

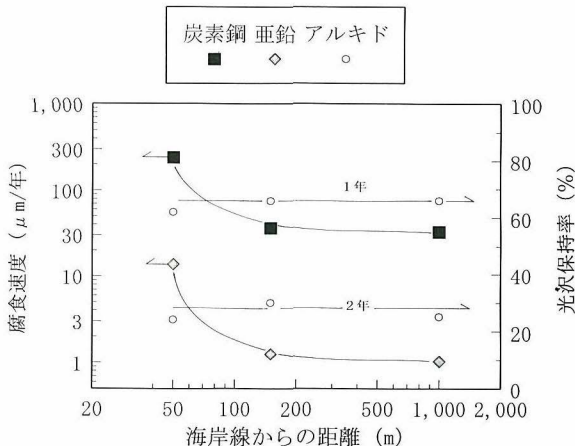


図1 タイ、海浜環境における材質劣化

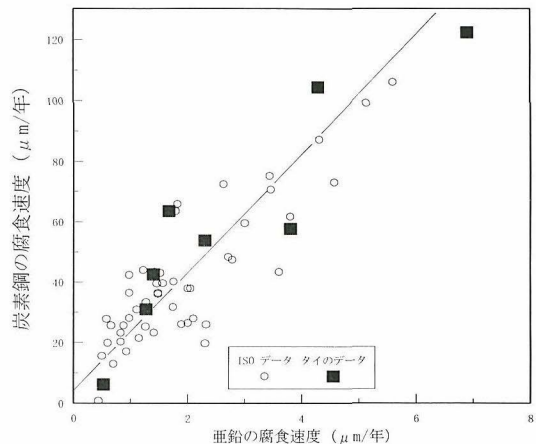


図2 炭素鋼と亜鉛の腐食速度の相関

# 流動層CVD法によりタングステン粉末にHfCを被覆

—— 焼結法によるW-Hf-C合金の製造に向けて ——

ニッケル基合金やコバルト基合金などの超耐熱合金の耐用温度をさらに高める方法として強化繊維を分散させる試みがあり、その強化繊維としてタングステン(W)中に炭化ハフニウム(HfC)微細粒子を分散させた線材が開発されている。このW-HfC繊維の作製は真空アーク溶解法によって均質なインゴットを作ることから始まる。インゴットを2300°C~1800°Cで押しやすウェーピングなどの加工熱処理によって線材に加工する過程でHfC粒子が微細に分散した組織が形成される。ドーパタングステンや酸化トリウム(ThO<sub>2</sub>)分散タングステン合金などはすべて粉末焼結法で工業生産されているが、その理由はタングステンの融点が3410°Cと非常に高く、溶解法による作製では装置の規模が大きくなって製造コストがかさむためである。W-Hf-C合金の作製についても焼結法の適用は経済的に有利と見られるが、その場合は粉末の段階で0.35mol%程度の微量のHfCを如何に均一に混合するかが課題となる。焼結原料としてW-Hf-C粉末を用いることができれば均一混合の問題は解決されるが、合金粉末はタングステン粉末と異なって酸化物還元法などで作ることはいできない。

そこで当研究所では焼結原料として被覆粉末を用いることを考案し、「流動層CVD(気相合成)」によってタングステン粉末にHfC被覆することを試みた。流動層とは、装置の下部から流体を吹き上げ、固体粒子を懸濁の状態に保った層をいう。従来、流動層CVDによる粉末の被覆は核燃料の製造などに適用されているが、その対象となる粉末は径が数百μm程度の粗いものに留まっている。これは流動層技術が微粉末に適用しにくいためであるが、焼結原料粉末となれば大きくとも数μm以下でなければ

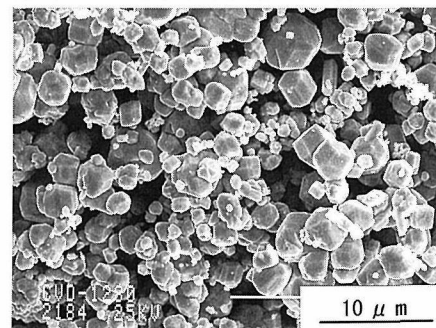
ならず、微粉末を対象として流動層CVDによって被覆を行うには新たな工夫と制御が必要であった。

図に流動層CVDプロセスの概念を示した。反応塔内にタングステン粉末を装填し、下方

からアルゴンガスを導入して流動層を形成させる。1280°Cに加熱した流動層にCVD反応ガスを作用させ、タングステン粉末の表面にHfCを析出させる。反応塔には内径42mmのムライト(Al-Si-O)製の管を、分散板には濾過精度が100μmのアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)質の球状焼結フィルターを使用した。被覆させるタングステン粉末の径は3~5μmで、CVD反応の原料となるガスは塩素、メタンおよび水素である。CVD反応で主役をなすHfCl<sub>4</sub>は図のように装置内で金属Hfに塩素を作用させて作る。流動層形成の条件は粉末の装填量とガスの流速である。透明なガラス管を用いた室温での実験から粉末の装填量が10g/cm<sup>2</sup>前後、ガス流速が0.2~0.5m/sの場合に流動層が比較的安定して形成されることがわかった。粉末の量がこれより多くても少なくとも良好な流動層は形成されず、またガス流速が小さければ流動層が形成されず、大きければ粉末の飛散して失われる量が急激に増大する。上記の最適条件における粉末の回収率は81%であった。高温に加熱した場合の問題点として、800°C以上の温度でタングステン粉末の表面酸化膜が昇華して清浄な金属表面が露出するので粉末が凝集し易くなり、流動層形成が不可能となることが挙げられる。これを回避するために650°CでHfCの予備被覆処理を行うことと、流動層を強制的に攪拌することが必要であった。

写真は1280°Cで15分間のCVD反応によって被覆した粉末の状態を示している。被覆層の厚さは約8nmで、平均HfC含有量は0.4mol%である。この粉末をプレス成形し2300°Cで1時間の真空焼結を行って密度比92.7%の焼結体を得た。硬度はHv 500~1700で、場所によって異なっており、均質な合金の作製には焼結工程を改善する余地がある。

流動層CVD法は、他の方法では作製が難しい系の被覆粉末の製造に適用することが可能であり、上記の構造用素材に限らず、表面被覆層の特性を活かした機能性材料



の製造にも適用が期待できる。今後はさらに種々の系の被覆粉末作製に関して基礎的実験を重ねて行く方針である。

写真 HfC被覆したW粉末の走査電子顕微鏡写真。1280°C、15分間のCVDにより約8nmの被覆層が形成された。

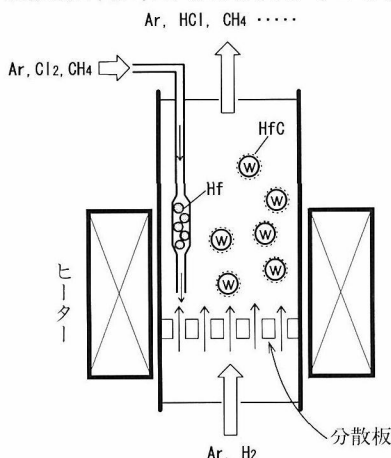


図 流動層CVD被覆法の概要。分散板の下方からArガスを吹き上げてW粉末の流動層を形成させる。高温の流動層にCVD反応ガスを作用させてHfCの被覆を行う。

# Ni基耐熱合金の複相組織形態の応力依存性を解明

—— 最新型発電システム等の信頼性向上へ ——

ガスタービンによる発電を行った後、その排熱を利用して蒸気タービンによる発電も行う複合サイクル発電システムは、エネルギー効率がよく、環境への負担も少ないことから、近年、火力発電システムの主流になりつつある。ガスタービンの燃焼ガス温度が1000°Cを超える高温のため、その排気ガスで蒸気タービンを回すことができる。したがって複合サイクル発電システムはメリットが大きいが、その反面、蒸気温度500~600°Cで稼働する蒸気タービンに比べ、ガスタービンでは1000°Cを超える高温ガスにさらされるので、高温構造部材は非常に過酷な条件下で使用されることになる。

ガスタービンの高温構造用部材には、ロケットエンジンやジェットエンジン等の航空宇宙用に開発されてきた $\gamma'$ 相析出強化型 Ni 基耐熱合金が用いられる。この耐熱合金はマトリックス(母相)である $\gamma$ 相中に、金属間化合物である $\gamma'$ 相が析出した2相組織を有しており、そのマイクロ組織形態が高温強度特性と密接に関連することがわかっている。すなわち、優れたクリープ強度を得るには $\gamma'$ 相の体積率を60~70%程度にするとともに、写真(a)に示すように、 $\gamma'$ 相が応力軸と垂直な方向に連結・成長した、一般にラフト構造と呼ばれるマイクロ組織形態を高温負荷中に形成することが重要である。

ところで、この耐熱合金はこれまで主に航空宇宙用に研究・開発が行われてきたため、比較的短時間のクリープ強度特性が重視されてきたが、地上用の大型ガスタービンに使用するには、長時間にわたって優れたクリープ強度特性を保持することが必要である。そこで、 $\gamma'$ 相析出強化型 Ni 基耐熱合金として広く一般に使用されている Inconel 713C について、金材技研クリープデータシートプロジェクトで取得した長時間クリープデータを利用して、マイクロ組織形態の高温・長時間安定性とクリープ強度特性との関係などを調べた結果、1000°Cの高温では高応力・短時間側と低応力・長時間側とでマイクロ組織形態

が大きく異なるという興味深い新発見が得られた。

図は、3種類のInconel 713Cについて取得した850~1000°Cで最長約5万時間までのクリープ破断データである。これらのクリープ破断試験片について試験後のマイクロ組織形態を観察したところ、850~950°Cでクリープ破断したすべての試験片で写真(a)に示すようなラフト構造が観察された。しかし1000°Cでは、短時間でクリープ破断した試験片にラフト構造が観察されたものの、低応力・長時間でクリープ破断した試験片では、写真(b)に示すようにラフト構造は全く認められなかった。

その原因について調べた結果、クリープ破断材にラフト構造が認められない1000°C、低応力(47MPa)の条件下では、クリープ試験開始から破断にいたる途中の段階でもラフト構造は形成されておらず、ラフト構造が短時間側で形成され長時間のクリープ変形中に崩壊したという訳ではないことがわかった。それをさらに確認するため、1000°Cにおける種々の応力下でのクリープ試験を24時間で中断し、マイクロ組織形態に及ぼす応力の影響を調べたところ、100MPa以上の高応力下ではラフト構造が形成されるが、100MPa以下の低応力下では全く形成されないことが判明した。すなわち、 $\gamma'$ 相が応力軸と直角方向に連結・成長したラフト構造を形成するには応力の負荷が重要な因子となっている。低応力下ではラフト構造を形成するための駆動力が不足し、ラフト構造が形成されないものと解釈される。

以上、金材技研クリープデータシートの長時間クリープデータと今回の実験による検証に基づき、得られた結果から指摘すべきこととして、 $\gamma'$ 相析出強化型 Ni 基耐熱合金を1000°Cの高温で長時間使用する場合には、クリープ強度特性を支配する重要因子としてのマイクロ組織形態が応力に大きく依存することを十分に考慮する必要がある。

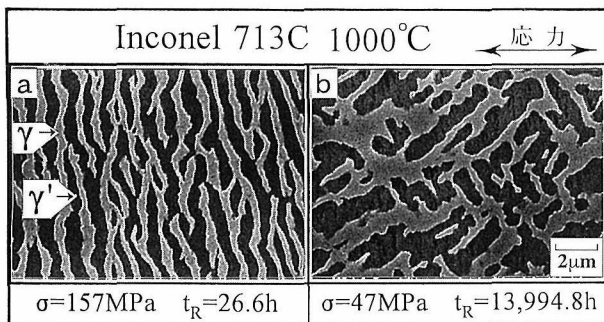


写真 短時間および長時間破断材のマイクロ組織

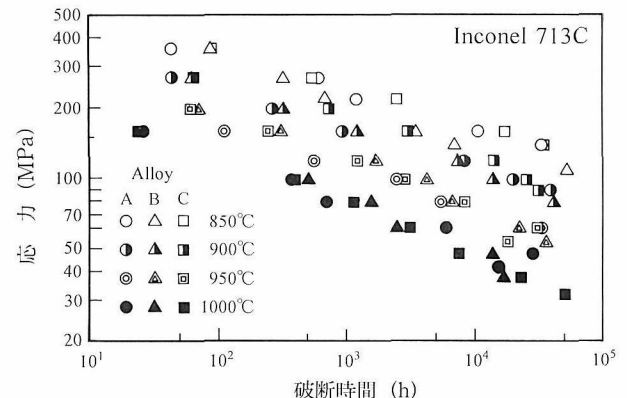


図 クリープ破断強度

## 9月の研究発表（国内分）

| 学・協会名                                | 開催期間      | 発表題目  | 発表者（所属）   |
|--------------------------------------|-----------|---|---|
| XHV '95<br>(つくば：金属材料技術研究所)           | 9.20～9.22 | 1. The Effect of Vacuum Pressure on the Segregation Behavior of Metal Atoms   | 吉武 道子(表面)他  |
| 第4回SAMPE先端材料技術国際会議<br>(晴海：東京国際見本市会場) | 9.25～9.28 | 1. Control of Tetragonal/Monoclinic Transformation in a ZrO <sub>2</sub> -9.7mol% MgO<br>2. Effect of Heat Treatment on K <sub>1c</sub> of MgO Partially Stabilized Zirconia<br>3. Mechanical and Superconducting Properties of Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>x</sub> /Ag-Mg-Zr Alloy Composite Tapes<br>4. Cytotoxicity Evaluation of Pseudo-Body Fluids Used as Environment of Fretting Fatigue Tests of Metallic Biomaterials | 阿部富士雄(環境)他<br>宗本 政一(環境)他<br>北口 仁(1G)他<br>山本 玲子(2T)他 |
| 日本分析化学会 第44年会<br>(北海道：北海道大学)         | 9.28～9.30 | 1. グロー放電質量分析法によるニッケル基耐熱合金分析   | 伊藤 真二(物性)他  |

◆短 信◆

●受 賞

科学技術庁長官業績表彰（平成7年5月19日受賞）

材料設計研究部 原田広史

ニッケル基超耐熱合金の設計と開発に関する研究において高温特性に優れた合金の設計法及び新たなニッケル基超耐熱合金を開発し耐熱合金の高度化に貢献した。

第1研究グループ 福富勝夫

高温超伝導体の薄膜作成に関する研究においてイットリウム系超伝導膜の導体化技術を開発し高温超伝導材料の実用化の進展に貢献した。

組織制御研究部 大澤嘉昭

微細凝固組織鑄造材料の創製に関する研究においてサイアロンを用いた超音波振動付加装置を考案し高性能新素材の開発に貢献した。

腐食防食協会論文賞

損傷機構研究部 升田博之

環境性能研究部 松岡三郎

環境性能研究部 長島伸夫

「トンネル電流が関与する銅の電析現象」に関し、優れた研究業績をあげたことにより、平成7年5月23日、上記の賞を受けた。

◆特許速報◆

●登 録

| 発 明 の 名 称                                 | 登 録 日  | 登 録 番 号 | 発 明 者 名     |
|---|--------|---------|-------------|
| Mn添加TiAl金属間化合物の溶解鑄造方法                     | 7.4.7  | 1917846 | 高橋順次, 倉部兵次郎 |
| 室温延性の改善された耐熱性Nb <sub>3</sub> Al金属間化合物の製造法 | 7.4.7  | 1917916 | 平野敏幸        |
| 遷移金属炭化物の製造方法                              | 7.5.12 | 1928079 | 鱈川周治, 武田 徹  |

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所  
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1  
TEL (0298)53-1045(企画室直通),  
FAX (0298)53-1005

通巻 第441号  
編集兼発行人  
問合せ先  
印刷所  
平成7年8月発行  
石井利和  
企画室普及係  
前田印刷株式会社  
茨城県つくば市新井14-5