



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	耐酸化コーティングとNi基超合金の拡散と組織
Author(s)	林, 重成; 成田, 敏夫
Citation	まてりあ, 46(3), 225-228 https://doi.org/10.2320/materia.46.225
Issue Date	2007-03-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76575
Type	journal article
File Information	Materia 46(3) 225.pdf



耐酸化コーティングと Ni 基超合金の拡散と組織

林 重 成* 成 田 敏 夫**

1. は じ め に

熱エネルギー変換機器では、熱効率の向上と管理コスト等の低減を目的として、燃焼ガス温度の上昇やプラントの長寿命化が要求されている。これら要求に応えるためには、材料の高温における機械的特性と耐酸化・腐食特性(以下、耐食性)が両立される事が必須となる。一方、これら特性を耐熱材料のみで達成することは困難であるため、高温構造材料では高温環境からの保護を目的として、耐高温酸化・腐食コーティング(以下、耐熱コーティング)が適用される。加えて、耐熱コーティングの存在は、耐食性向上のみならず、耐熱材料設計の自由度をより高めているとも言える。

耐熱コーティングは、コーティング表面に Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等のいわゆる保護性酸化皮膜 (Thermally Grown Oxide, TGO) を形成し、TGO が金属材料を腐食環境から遮断することによって高い耐酸化・腐食性(以下、単に耐食性)を発揮する。従って、コーティングには TGO を初期より生成し、それを長時間に亘って維持することが要求され、そのためコーティングには Al や Cr が高濃度で含有される。

一方、被コーティング基材は、例えばガスタービン動翼等に使用される Ni 基超合金に代表されるように、その高温での機械的特性を重視する設計となっており、高濃度の Al や Cr の使用は制限される。そのため、コーティング/被コーティング基材間には、種々の添加元素に関して大きな化学ポテンシャル勾配が存在し、これがコーティングの長期安定性だけでなく基材組織の安定性にも種々の影響を及ぼす。コーティングと基材間の反応、特にそれらの間の相互拡散とそれに伴う材料の劣化は、プラントの稼働温度の上昇につれてより顕著であり、コーティングを適用する際に考慮すべき問題の一つである。

本報では、金属コーティング/被コーティング基材間に生

じる反応に関して、特に、Ni 基超合金上とコーティング間の相互拡散について、著者らの最近の研究成果を中心に紹介する。Thermal Barrier Coating System(以下 TBCs)の詳細や、それに用いられるセラミックストップコート等に関しては、他の解説等⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾を参照されたい。

2. 耐食コーティングと Ni 基超合金

現在使用される耐食コーティングは、Al や Cr 等を気相反応により基材表面に付加する Diffusion Coating とあらかじめ組成を調整したコーティング材を種々の方法で基材上に堆積する Overlay Coating に大別される⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらのうちで、初めて耐食コーティングとして発表されたのは Diffusion Coating であり、1911年に Al 拡散処理が General Electric Research Lab. によって特許化された⁽⁸⁾。以来、Diffusion Coating は、Al だけでなく Cr や、Al-Cr の富化層を基材表面に形成する方法として広く用いられている。一方、Overlay Coating は1960年代頃に開発された。初期の Overlay Coating では、Fe をベースとした FeCrAlY が使用され、その後 CoCrAlY、NiCrAlY へと、腐食環境や使用温度域の変化に伴って、その耐食性の向上が図られてきている⁽⁸⁾。

コーティングは、その適用部位および温度域によって設計指針が異なることや、プロセスによってもその組成に違いがあり、時系列的に纏めるのは難しいが、基本組成の年代による顕著な変化はあまり認められず、一般に Al : 15-30%、Cr : 15-30% (in mass.%) 程度を含有するものが多い⁽⁹⁾。

先進ガスタービンに適用される TBC システムは、図 1 に模式的に示すように複層から構成され、それぞれセラミック Top Coat が断熱を、金属ボンドコートが耐酸化性を担う。これら構成層のうち、ボンドコート層には MCrAlY 系合金が広く用いられるが、Pt を電気メッキし、その後 Al 拡散処

* 北海道大学助手；大学院工学研究科材料科学専攻(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

** 北海道大学名誉教授

Change in Microstructure of the Interdiffusion Zone of Ni-based Superalloys with Oxidation Resistant Coatings; Shigenari Hayashi*, Toshio Narita** (*Division of Materials Science, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo. **Professor Emeritus of Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: oxidation resistant coating, superalloy, interdiffusion, uphill diffusion

2006年7月25日受理

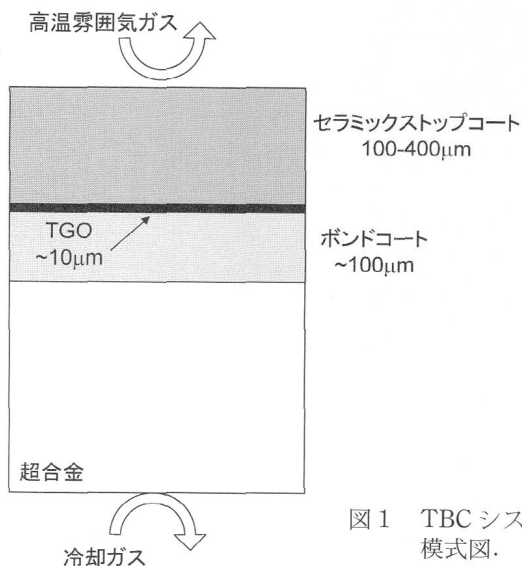


図1 TBCシステムの模式図。

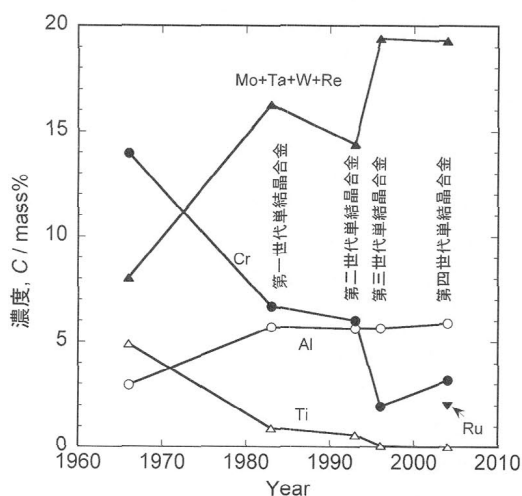


図2 Ni基超合金の添加元素の時代変遷。

理する複合処理によってコーティングした Pt-modified β -NiAl 系がその優れた耐酸化性により、航空機用のガスタービンでは用いられている⁽¹⁰⁾。

先進の Ni 基超合金は γ' 相による高強度化が進み、現在ガスタービンの動翼として広く使用されている。その開発はガスタービンの燃焼温度の増加と共に進行しているが、図2に示したように、その開発に伴って添加される元素に変遷が認められる。特に、より近年開発された合金では、 γ 相の固溶強化の目的で、Re, W, Ta, Mo 等のいわゆる Refractory 金属の添加量が増大していることと、低 Cr 化が進行しているのが特徴である。その結果、Ni 基超合金自身の高温耐食性は低下しており、最近では、よりコーティングの必要性が高まっている。一方、燃焼温度の高温化に伴ってコーティング/Ni 基超合金間における反応、特に相互拡散はより顕著になり、Refractory 金属濃度の増加と共に、最先端の超合金では従来型の高 Al コーティングの使用は制限されつつある。

3. コーティングの相構造および組織と Ni 基超合金

現在、ボンドコートに用いられる Al_2O_3 形成系の耐食コーティングは、 Al_2O_3 の生成および維持の観点から、高 Al 組成の β -NiAl 層単体または $\beta + \gamma$ 二相構造から構成され

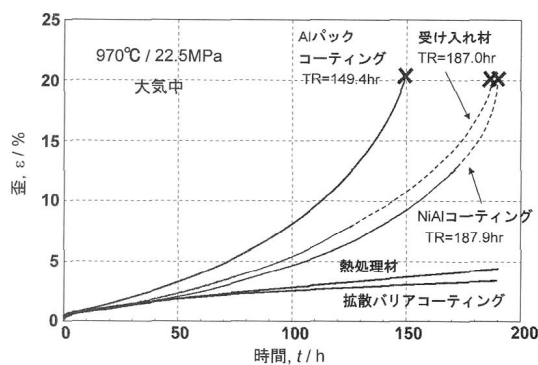


図3 種々のコーティングを施した Hastelloy-X 合金のクリープ挙動⁽¹⁵⁾。

る。一方、コーティング組織を構成する結晶粒径や析出相の形態は、主にそのコーティングプロセスやその後の熱処理に依存して変化する。コーティング後の熱処理は、Ni 基超合金の熱処理が高温での優れた機械的特性を得る目的で、 γ , γ' の構成割合等の基材組織を厳密に制御するために行われることは対照的に、主としてコーティングの基材との密着性や耐酸化性の向上を目的として実施される⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。

コーティングとして用いられる材料の機械的特性に関して、 β -NiAl は、低温域の延性および高温でのクリープ特性に乏しいことが知られている。一方、 β -NiAl を耐熱材料として使用する試みが報告されており、合金添加や組織制御によって優れた機械的特性を有する合金も提案されている⁽¹²⁾。一方、コーティングでは、これらの合金設計を直接コーティングに適用することは、その組織が成膜プロセスと密接に関連していることから困難である。MCrAlY 合金においてもその高 Al 組成ゆえに、特に延性等に関しては β -NiAl と同様であり、Al 濃度が高い組成であるほど延性に乏しい⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

コーティングした耐熱材料の高温における機械的特性についての報告は非常に少ない。一例として、著者らの研究グループで行ったクリープ試験結果を図3に示す。図3は、Ni 基合金 Hastelloy-X 上に Al 拡散法で形成した β -NiAl 層がクリープ挙動に及ぼす影響について、970°C、大気中にて 22.5 MPa の応力下で実験を行った結果を示す⁽¹⁵⁾。コーティングとして Ni を電気メッキした後 Al 拡散を行って β -NiAl 相をコーティングした試料では、クリープ破断までの時間は、基材のそれと同等であるが、基材上に直接 Al 拡散処理にてコーティングした試料では破断時間は短くなり、コーティングにより材料特性が低下したことが示唆される。一方、拡散バリアコーティングを施工した試料では、同一熱履歴を与えた未コーティング材と比較して、定常クリープ時間は長くなる傾向が認められる。これら現象に対する詳細は現在考察中であるが、これら結果より、被コーティング材のクリープ挙動は、基材のクリープ特性からのみでは予測出来ないことは明らかである。熱機械的疲労に関しても Okazaki⁽¹⁶⁾ の解説で、被コーティング材の挙動は、基材やコーティング単体の挙動とは明らかに異なることが報告されている。これらの知見は、耐熱合金やコーティング材単体から得られた知見がそのまま適用出来ないことを指摘しており、被コーティング材の機械的特性に関するより詳細な検討やオープンな議論が望まれるところである。

このような被コーティング材の機械的特性に関する検討で

は、コーティング/基材間の相互拡散とそれによって生じる相互拡散層を考慮することが必要である。前述したように、Re 等の Refractory 元素の添加量を増加させた Ni 基超合金では、高温強度に悪影響を与える有害相の析出がより顕著となるだけでなく、相互拡散層の成長がより速くなる傾向を示す。これは強度を受け持つ Ni 基超合金基材の有効厚さが低下していることを意味し、高温での機械的特性を著しく低下させる可能性を示唆している。次章以降では、コーティング/Ni 基超合金間の相互拡散について詳しく述べる。

4. コーティング/Ni 基超合金間の相平衡と拡散

コーティング/基材合金間の相互拡散の問題は、主としてコーティング劣化の観点から指摘されてきた。これは、コーティング/Ni 基超合金間の相互拡散によって酸化挙動に影響を与えるコーティング中の Al, Cr 等の有用元素の濃度低下や、Ti, Ta, Mo 等の有害元素の濃度上昇が短時間で生じれば、コーティングの耐食性が急速に失われ、コーティングの寿命は短時間で尽きることとなるためであり、コーティング/Ni 基超合金間の相互拡散を抑制することの重要性に関しては多くの文献で指摘されている⁽¹⁷⁾。一方、現在までに相互拡散を顕著に抑制したコーティングの実用例は報告されていない。

特に、基材温度が上昇することによって、相互拡散はより顕著になることが予想され、相互拡散を抑制することの重要性は非常に高まっている。さらに、相互拡散による劣化は、コーティングだけの問題ではなく、Ni 基超合金の機械的特性の劣化にも密接に関連しており、システムの高温かつ長寿命化を目指すためには無視できない重要な課題である。

図 4 に、コーティングとして用いられる Pt-modified β -NiAl との相互拡散によって Ni 基超合金に生成した相互拡散層の一例を示す。Al 拡散コーティングした種々の Ni 基超合金を 1150°C で 50 時間拡散熱処理すると、コーティング中のみならず、特に相互拡散層中にコントラストの明るい、いわゆる TCP (Topological Closed Packed) 相の析出が観察される。また、その析出は、Re, Ta, Mo, W 等をより多く含む合金で顕著となる。(これら元素の合計は、CMSX-10 > CMSX-4 の順に低下する。)

(1) 二元系 Ni-Al 基合金と Ni 基超合金の相互拡散

Ni 基超合金と Ni-Al 系コーティングにおける相互拡散に関する基礎的検討として、Ni-25 at% Al, -42 at% Al, および Ni-50 at% Al 合金と TMS-82 + 合金拡散対を用いた 1150°C における拡散実験結果を、図 5 および図 6 に示す⁽¹⁸⁾。図 5 の 100 時間後の断面組織より、TCP 相の生成は β -NiAl 系の高 Al 含有合金との組み合わせでより顕著であることが分かる。相互拡散層領域では、コントラストの暗い相の生成が認められ、Ni-25Al との組み合わせでは γ' 相が、Ni-42Al または 50Al との組み合わせでは、合金側から γ' および β 相が順に生成した。これら拡散層は、 β/γ' 界面が比較的平滑であるのに対して、 $\gamma'/$ 超合金界面は、凹凸の激しい形態であり、特に β -NiAl 系との拡散対では、拡散層は部分的に基材中へと深く進入している。TCP 相はこれらいずれの拡散層中にも析出しているが、その形態は β 相中および

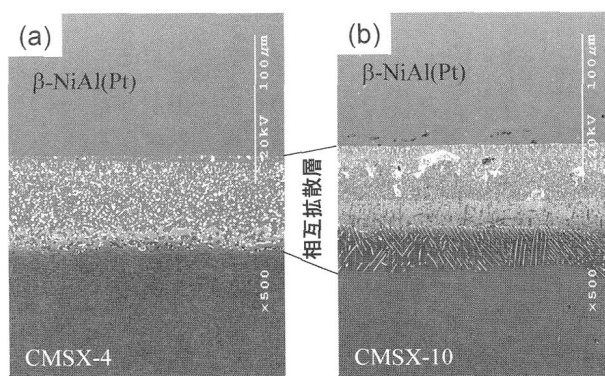


図 4 Ni 基超合金と β -NiAl(Pt) 合金拡散対の 1150°C, 50 h 拡散熱処理後の断面組織。(a) CMSX-4, (b) CMSX-10。

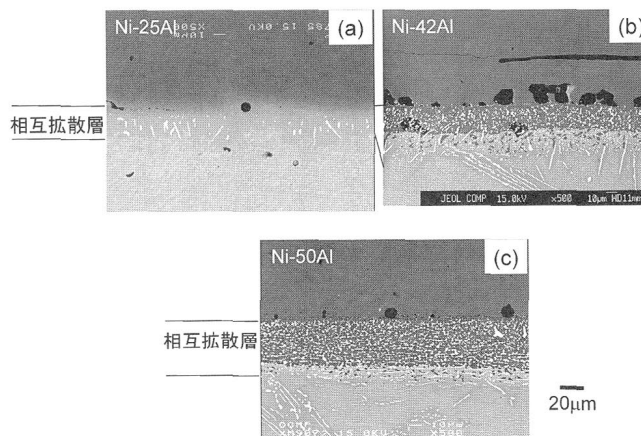


図 5 TMS-82 + 合金と種々の Ni-Al 合金の相互拡散層の組織⁽¹⁸⁾。(a) Ni-25 at% Al, (b) Ni-42 at% Al, (c) Ni-50 at% Al。

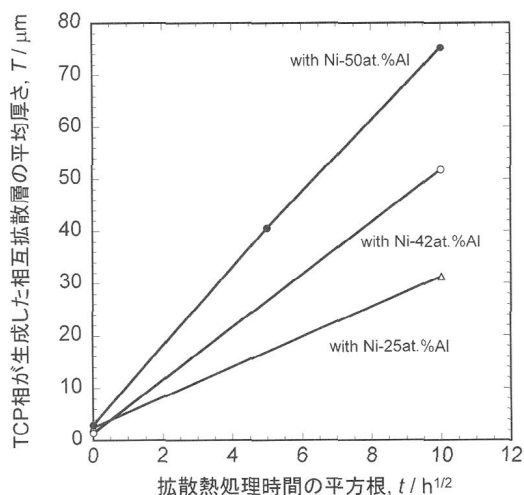


図 6 TMS-82 + 合金状に生成した TCP 層を含む相互拡散層の成長動力学⁽¹⁸⁾。

γ' 相中で、それぞれ粒状と針状または板状であり、その形態は異なる。特に、より基材側の γ' 相中で析出した TCP 相はその形態から Ni 基超合金の機械的特性を著しく低下させることが予想される。これら析出層の形態やその組成および結晶構造については、Rae ら⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾によって詳しく纏められている。また、図 6 に示すように、100 時間拡散熱処理後に、Ni-50 at% Al 合金との拡散対に生成した TCP 相を含む拡散層の厚さは、Ni-25 at% Al の場合と比較しておよそ 2.5 倍になっており、拡散層の成長は、Al 濃度の増加に伴って増大

これらの TCP 相を含む相互拡散層の生成と成長は、Ni 基超合金中に生成する相互拡散層中の Al 濃度が増加したためであるが、特に Ni と Al の拡散に着目すると、高 Ni 濃度組成の β 相では、Ni の拡散が優勢となり⁽²¹⁾、Ni がその主たる拡散種となる。特に Ni-42Al を用いた拡散対で、オリジナル界面の Ni-42Al 側に認められる多量の空隙の生成は、 β -NiAl 相中の拡散種の違いに関連していると考えられる。実コーティングでは、界面にこれらの空隙が生成すると、コーティングの剥離にも繋がるため、超合金の高温における機械的特性のみならず耐酸化性の観点からも好ましくない。

TCP 相は比較的低 Al 濃度である Ni-25Al 合金との組み合わせによっても生成する。一方、TCP 相の析出を抑制する目的で、Al 濃度をさらに低下することは、コーティングの耐食性の観点からは不可能である。

一方，超合金基材からコーティング中へと Al を供給することは，超合金中の γ' 相の消失をもたらすため，超合金の高温強度を低下させる危険性も同時に存在する．このような組織変化が高温での機械的特性に与える影響については現在不明であり，検討が必要な項目である．

コーティングを施した耐熱材料の高温長時間における相互拡散層の発達と、それらが材料の高温機械的特性に及ぼす影響について、これまでに、詳細に検討された報告はほとんど見あたらない。一方、コーティングが合金の耐酸化性付与のために不可欠になっている現状では、両者の長時間安定性を高めることが必要となってくる。特に、さらなる高温化の要求を満たすためには、コーティングの長時間の耐酸化性を向上させることはもちろんであるが、コーティングおよび超合金を構成する各相の平衡関係等の熱力学的因子の考慮だけでなく、むしろ拡散等の動力学的因子を制御しうまく利用することが、これからのコーティングシステムの開発には要求さ

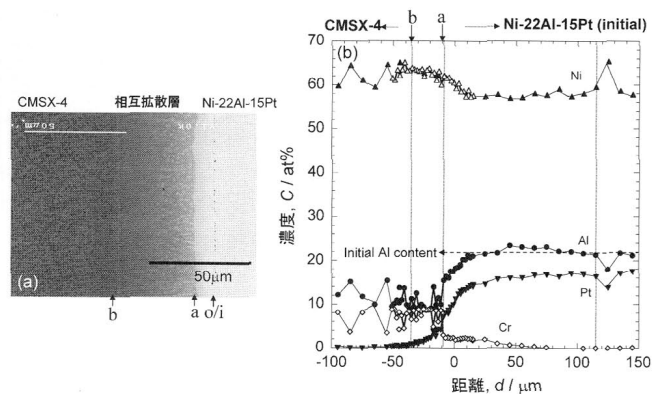


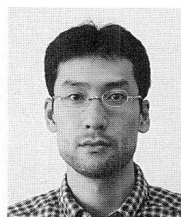
図7 CMSX-4 と Ni-22 at % Al-15 at % Pt 合金の 1150°C, 50時間拡散熱処理後の(a)断面組織および(b)各元素の濃度分布.

文 献

- (1) B. Gleeson: J. Prop. Power., **22**(2006), 375-383.
- (2) 吉葉正行: 日本ガスタービン学会誌, **26**(1998), 63-68.
- (3) U. Schultz, B. Sruhan, K. Fritscher and C. Leyens: Int. J. Appl. Ceram. Tech., **1**(2004), 302-315.
- (4) D. R. Clarke and S. R. Phillpot: Materials Today, **8**(2005), 22-29.
- (5) X. Q. Cao, R. Vassen and D. Stoever: J. Euro. Ceram. Soc., **24**(2004), 1-10.
- (6) N. Birks, G. H. Meier and F. S. Pettit: Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals, 2nd ed., Cambridge Univ. Press, (2006), 271-287.
- (7) K. H. Stern: Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, London, Chapman and Hall, (1996), 236-287.
- (8) G. W. Goward: Surf. Coat. Tech., **108-109**(1998), 73-79.
- (9) 原田良夫: までりあ, **40**(2001), 316-321.
- (10) 例えば, M. J. Pomeroy: Mater. Design, **26**(2005), 223-231.
- (11) T. J. Nijdam, C. Kwakernaak and W. G. Sloof: Metall. Mater., Trans., **37A**(2006), 683-693.
- (12) C. M. Ward-Close R. Minor and P. J. Doorbar: Intermetallics, **4**(1996), 217-229.
- (13) R. Sivakumar and B. L. Mordike: Surf. Coat. Tech., **37**(1989), 139-160.
- (14) T. A. Taylor and D. F. Bettridge: ibid, **86-87**(1996), 9-14.
- (15) 坂田幹宏, 林 重成, 成田敏夫: 耐熱金属材料123委員会研究報告, **47**(2006), 99-107.
- (16) 岡崎正和: までりあ, **40**(2001), 335-339.
- (17) たとえば, J. A. Haynes, Y. Zhang, K. M. Cooley, L. Walker, K. S. Reeves and B. A. Pint: Surf. Coat. Tech., **188-189**(2004), 153-157.
- (18) 松丸洋幸, 成田敏夫: 未発表データ.
- (19) C. M. F. Rae, M. S. Hook and R. C. Reed: Mater. Sci. Eng., **A396**(2005), 231-239.
- (20) C. M. F. Rae and R. C. Reed: Acta Mater., **49**(2001), 4113-4125.
- (21) S. Shankar and L. L. Seigle: Metall. Trans., A, **9A**(1978), 1467-1476.
- (22) S. Hayashi, W. Wang, D. J. Sordelet and B. Gleeson: Metall. Mater., Trans., **36A**(2005), 1769-1775.

1994年 北海道大学大学院工学研究科金属工学専攻修士課程修了
1994-1997年 新日本製鐵株式会社君津製鐵所
2002-2004年 Iowa State University, USA 博士研究員
1999年10月- 現職

★★



Dr. Shiro Kuroki is a Japanese physician and researcher. He is wearing glasses and a dark suit with a patterned tie. The background is a light, textured gray.

成田敏夫