Co Cr Al Y合金蒸着膜による耐熱合金の高温腐食防止

中 森 正 治*, 原 田 良 夫*

*三菱重工業株式会社高砂研究所

Protection of High Temperature Corrosion of Superalloys
by the Treatment of Co Cr Al Y Ion Plating

Masaharu Nakamori* and Yoshio Harada*

Takasago Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries, LTD.

U-520 and X-45 coated with CoCrAlY alloy by the ion plating method were investigated on there structure, adhesion and corrosion resistance, etc. The results obtained are summarized as follows: I) The structure of coated layer had no defect. The layer showed excellent adhesion against cyclic thermal shock [1100°C $\leftrightarrow$ Water (15°C)]. II) Cross sectional element distribution of the coated layers on U-520, X-45 were similar to each other, and Cr concentration was higher in the inner layer than in the outer layer and Al and Co concentrations were higher in the outer layer. This phenomenon seems to be resulted from difference of element's vapor pressure and the oxidation of Al. III) Oxide scale mainly composed of Al_2O_3 was formed on the CoCrAlY coated layer at elevated temperature. Consequently, the layer showed excellent corrosion resistance against V_2O_5 - Na_2SO_4 , $NaCl$ - Na_2SO_4 synthetic ash corrosion test.

1. 結 言

ガスタービンの取扱温度はすぐれた耐熱合金の開発, 冷却技術の向上とあまって急速に高くなり, より経済的, 効率的な実用機として, またボイラと組合わせたコンバインドシステムの中心的な役割を果たす高効率発電プラントとして今後の成長が期待されている。

一方, 使用燃料の種類はエネルギー源の多様化と有効利用が促進されている世界的なすう勢を反映して, 比較的不純物含有量の少ない燃料から重質油や各種プロセスの副生油, オフガス等の腐食成分量の多い燃料の利用まで広い範囲におよんでいる。さらにこの種の高温化されたガスタービンでは従来の機種ではほとんど問題とならなかったような微量の腐食性成分でも激しい腐食現象の原因となり得ることが知られている¹⁾ ので, 直接高温ガスと接触する翼材料はすぐれた耐食性が要求されている。しかし高温強度にすぐれた耐熱合金は強度の向上や加工性の点で問題のある Cr, Al 等の含有量が抑えられる傾向にあるため, 耐酸化性, 耐食性はむしろ低下しており, 表面処理による耐食性向上策は重要な課題とな

っている。

本報ではガスタービン翼の高温腐食防止用として開発された²⁾ M Cr Al Y 合金 (M: Co, Ni, Fe) の一つである Co Cr Al Y 合金をイオンプレーティング法によって, 代表的なガスタービン翼材の udimet-520 (以下 U-520) 及び X-45 へ蒸着処理し, 被膜の性状調査, 熱衝撃試験による密着性および合成灰塗布法による腐食試験を実施した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 Co Cr Al Y 合金のイオンプレーティング方法

金属 (含合金) の蒸着法としてはイオンプレーティング, スパッタリング, 真空蒸着などいくつかの種類があるが, それらはいずれも主として電子工業やその他精密工業向けの処理膜厚さ数ミクロン以下の薄膜処理用として開発されたこともあり, 産業用ガスタービン翼などの防食を目的とした数十ミクロン以上の厚膜処理例は Goward³⁾ や Fairbanks⁴⁾ らの報告例があるものの比較的少ない。

本試験では以下のような要領でイオンプレーティング法にて Co Cr Al Y 合金の蒸着を実施した。

* 〒676 高砂市荒井町新浜2丁目1番地の1(2-1-1, Shinhamae, Araicho, Takasago, 676 Japan)

Table 1 Chemical composition of base metals.

Metals	Composition (%)											
	Ni	Cr	Co	C	Si	Mn	Mo	W	Ti	Al	Fe	Other
Udimet—520	Bal	18.8	11.8	0.028	0.14	0.12	6.06	0.90	2.96	2.11	1.15	B. 0.019
X—45	10.2	25.8	Bal	0.24	1.04	0.66	0.08	7.83	0.01	0.068	0.48	B. 0.001

Fig. 1 Schematic illustration of ion-plating process.

Fig. 2 Deposition rate-EB power supply on CoCrAlY coatings.

2.1.1 供試基材と蒸着合金の組成

供試基材（被処理材）は Table 1 に示す代表的なガスタービン動翼用 Ni 基合金の U-520（鍛造）と静翼用 Co 基合金の X-45（鋳造）をそれぞれ実機翼の製造プロセスによって製造し、 $15\phi \times 100$ mm の丸棒に加工した後、#400 エメリーで研磨したものを用いた。

また、蒸着合金としての CoCrAlY 合金の組成は使用目的に応じ成分比の異なる数種の合金が使用されている⁶⁾が、本試験では Co 60・Cr 25・Al 14・Y 1 (wt%) の合金をアルゴン雰囲気中で溶製し蒸着合金とした。

2.1.2 蒸着方法と装置

基材はアセトンで脱脂洗浄後、Fig. 1 に示したようにイオンプレーティング装置（出力 10 kW、 180° 偏向電子銃 1 基内蔵）内に取付け、内部雰囲気アルゴンガス

($>99.99\%$) で置換し、次いで内部圧力を 10^{-1} Torr に調整した後、約 15 分間負荷電圧 1 kW でイオンボンバードを行い表面を清浄化した。その後内部圧力を 10^{-5} Torr にし、基材を加熱用電子銃 (2 kW) にて輻射加熱により 950°C まで昇温した後、 $1\sim 2\ \mu\text{m}/\text{min}$ の成膜速度で仕上り膜厚 $40\sim 50\ \mu\text{m}$ を目標にイオンプレーティングを行った。なお成膜速度の制御は Fig. 2 に示すようにあらかじめ確認した本蒸着条件下での電子銃入出力と CoCrAlY 合金成膜速度の関係を利用した。イオンプレーティング後の基材はさらに 10^{-5} Torr の真空度を保持しつつ 200°C まで冷却して取出し以下の試験に供した。

2.2 蒸着膜の性状試験方法

2.2.1 初期性状の調査

蒸着処理終了後の試験片についてその外観状況を目視観察すると共に触針式アラサ計（小坂研究所 TR-30X）を用いて蒸着膜表面の粗さを測定した。その後試験片を切断し蒸着膜の断面についてマイクロビッカース硬さ計による硬さ分布および光学顕微鏡、EPMA によるマイクロ組織、合金元素の分布など蒸着直後の性状を調査した。

2.2.2 熱衝撃試験

蒸着試験片を 1100°C に加熱した電気炉中に 15 分間静置した後、 15°C の水中へ直接投入する操作を 5 回繰返し、蒸着膜のき裂や剝離の有無を目視および拡大鏡 (20 倍) により観察した。

2.2.3 耐食性の調査

蒸着膜の高温耐食性を調査するため「 $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{SO}_4$ 合成灰塗布高温腐食試験学振法⁷⁾」に準じた手法で、U-520, X-45 無処理および蒸着試験片へ市販の試薬特級を用いて調整した $80\% \text{V}_2\text{O}_5\text{--}20\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ と $10\% \text{NaCl--}90\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ 合成灰を塗布し、 850°C , 950°C の燃焼ガスを模擬した人工ガス ($6.4\% \text{CO}_2$, $17.5\% \text{O}_2$, $0.24\% \text{SO}_2$, 残 N_2) 中で 24 時間 (950°C , $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{SO}_4$ 合成灰のみ 3 時間) 保持した。また腐食減量の測定は試験後の試料をアルカリ性過マンガン酸水溶液とクエン酸二アンモニウム水溶液中に浸漬する方法で脱スケール後実施したが、試験片の一部は通常の方法によりマイクロ組織調査や X 線回折を行って耐食性を評価した。

Fig. 3 Cross-sectional microstructure of CoCrAlY coating on U-520.

Fig. 4 Elemental profiles of CoCrAlY coating on U-520.

3. 蒸着膜の性状調査結果

3.1 初期性状

蒸着処理後の試験片の外観は基材の種類に関係なく一様に銀白色を呈し、表面アラサは $2 \sim 3 \mu\text{m}$ であり比較的平滑でき裂などの異常は認められなかった。次に蒸着膜の断面を光学顕微鏡により観察すると Fig. 3 に示す通りであり、若干層状組織が認められるものの緻密な蒸着層が形成され、基材との境界には蒸着後の加熱処理によって拡散層の存在が明瞭に認められた。Fig. 4 は同断面の EPMA による調査結果を示したもので、外層部近傍に Al, Co, 基材側で Cr が多く含まれる傾向が認められた。また蒸着膜の硬さは Table 2 に示したように基材によって多少の相違はあるものの、いずれも基材より硬く U-520 で $524 \sim 603 \text{ mHv}$, X-45 で $487 \sim 584 \text{ mHv}$ であった。

3.2 熱衝撃試験

各試験片の蒸着膜表面はいずれも局部的に青～緑色の軽微な変色が認められるものの、剥離やき裂の発生はなく基材 (U-520, X-45) との密着性は極めて良好であった。

Table 2 Hardness of CoCrAlY coating layers.

Location	X-45	U-520
Coating layer	1 516	575
	2 487	524
	3 584	603
Diffusion layer	4 386	401
Base metal	5 345	401
	6 329	396
	7 306	391

Microvickers

Load : 50 g

Measurement pitch : 0.02 mm

Fig. 5 Weight loss of uncoated and coated specimens after corrosion tests. Ash: 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 , in Air.

Fig. 6 Weight loss of uncoated and coated specimens after corrosion tests. Ash: 10% NaCl-90% Na_2SO_4 , in Air.

3.3 腐食試験

Fig. 5, Fig. 6 に試験前後の試験片重量差から求めた腐食量測定結果を示した。 V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰による U-520, X-45 無処理材の腐食量は 850°C , 24 時間で 29.5 mg/cm^2 , 46.5 mg/cm^2 , 950°C , 3 時間で 2.9 mg/cm^2 , 10.5 mg/cm^2 であったが, U-520, X-45 Co Cr Al Y 蒸着処理試験片は 850°C , 24 時間で $4.7 \sim 2.5 \text{ mg/cm}^2$, 950°C , 3 時間で $0.3 \sim 0.4 \text{ mg/cm}^2$ であった。

一方, NaCl- Na_2SO_4 合成灰では U-520, X-45 無処理の場合, 850°C , 24 時間で $3.2 \sim 23.9 \text{ mg/cm}^2$, 950°C , 24 時間で $3.2 \sim 67 \text{ mg/cm}^2$ であったが, U-520, X-45 Co Cr Al Y 蒸着試験片では 850°C , 24 時間で $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/cm}^2$, 950°C , 24 時間で $0.1 \sim 0.2 \text{ mg/cm}^2$ を示し

Fig. 7 Cross-sectional microstructure of uncoated and coated U-520 after corrosion test. 80%- V_2O_5 -20% Na_2SO_4 , 850°C×24 h in Air.

Fig. 8 Cross-sectional microstructure of uncoated and coated U-520 after corrosion test. 10%- $NaCl$ -90% Na_2SO_4 , 850°C×24 h in Air.

た。以上のように本試験条件下では V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰は $NaCl$ - Na_2SO_4 合成灰に比べ腐食性は大きく、また U-520 は X-45 より耐食性にまさるとともに Co Cr Al Y 蒸着膜は基材の種類に関係なく、両合成灰に対しすぐれた耐食性を発揮した。

Fig. 7, Fig. 8 に試験後の蒸着膜断面組織の例を示した。 V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰では無処理材はその表層部に厚いスケールおよび脱クロムを主体とした変質層が認められるが、蒸着膜はその一部に小さな腐食孔の生成が認められるもののほぼ健全な状態を維持していた。また Na_2SO_4 - $NaCl$ 合成灰では無処理材は激しい硫化腐食を受けているが、蒸着膜は最表層部に僅かな白色の変質層を形成するのみで極めて高い抵抗力を示した。

Na_2SO_4 - $NaCl$ 合成灰試験で試験片表面に生成したスケールを X 線回折により調査すると無処理 (U-520) では Cr_2O_3 , Na_2CrO_4 , Co Cr Al Y 合金蒸着材では Al_2O_3 が主成分を構成しており、大きな相違が認められた。

4. 考 察

4.1 Co Cr Al Y 合金蒸着膜質の特徴

蒸着合金成分の Co, Cr, Al, Y の蒸気圧⁷⁾は例えば 2500°C では Co: 12 Torr, Cr: 70 Torr, Al: 210 Torr, Y: 3 Torr と著しく異なる。このため蒸着開始直後の蒸着膜は基材側では Al, Cr が、外層側では Co, Y が蒸着源より富化することが予想されたが、得られた蒸着膜は Co, Cr はほぼこの傾向を示したものの Al はむしろ外層側の方が基材側に比べ濃度は高くなった。蒸着膜を EPMA, X 線回折などによって調査すると酸素の分布が比較的広範囲におよびまた Al_2O_3 の存在も確認されたことから、Al の一部が合金製造あるいは蒸着源溶融時に蒸気圧の低い酸化物に変化したためと考えられる。また蒸着膜中の Y の存在は明確に認めることはできなかったが、これは Y の蒸気圧が極めて低く、そのうえ Y は Al よりさらに酸化しやすい傾向にある⁸⁾ため一層蒸着され難くなったものと思われる。

これらの結果、Co Cr Al Y のような合金の蒸着に際しては合金製造または蒸着中の微量酸素の影響を防ぐことは当然ではあるが、Y のような蒸気圧が低く添加量の

Table 3 Diameter of atoms and ions.

Element	Atomic Weight	(1) Atomic Diameter (Å)	(2) Ionic Diameter (Å)	(2)/(1)
Al	26.98	2.86	1.02 (Al ³⁺)	0.36
Co	58.93	2.50	1.26 (Co ³⁺) 1.44 (Co ²⁺)	0.50 0.58
Cr	51.99	2.50	0.98 (Cr ⁶⁺) 1.26 (Cr ⁴⁺) 1.38 (Cr ³⁺)	0.39 0.50 0.55
Y	88.90	3.64	1.84	0.511

小さい元素はあらかじめ蒸着源中の含有量をかなり高くしておく必要があるとされる⁹⁾。

なお、蒸着膜は Goward⁹⁾ らがこの種厚い蒸着膜に発生しやすいと報告している spits, leaders, flakes などの組織的な欠陥は全く認められなかった。これは蒸着時の 950°C と極めて高い基材加熱に加えイオンプレーティングによる効果も寄与していると考えられる。すなわち気相中での粒子の平均自由行程は (1) 式で示される¹⁰⁾。

$$l = (\sqrt{2} RT) / (\pi N_0 P \sigma^2) \quad (1)$$

ここで l は平均自由行程、 R は気体定数、 T は絶対温度、 π は円周率、 N_0 はアボガドロ数、 P は圧力、 σ は粒子径である。

一般に Table 3 に示したように中性粒子の直径はイオン直径に比較して大きいので、イオン化した方が l を長くとることができ、蒸着源から基材へ至る経路において、粒子同士が衝突してエネルギーを消失したり、減速しにくい環境が形成されたものと考えられる。また中性粒子の平均速度 $\bar{C}$ は M を粒子の原子量とすると次の如く示される。

$$\bar{C} = [(8RT) / (\pi M)]^{1/2} \quad (2)$$

一方、粒子がカチオンの場合その運動エネルギーは Z をイオン価数、 e を電気素量、 E を電圧 (V)、 m を粒子質量 (g)、 v を速度 (cm/s) とすると (3) 式となる。

$$(1/2)mv^2 = ZeE \quad (3)$$

$$v = 1.3891 \times 10^8 \times \sqrt{EZ} / \sqrt{M} \quad (3')$$

ここで v は電圧印加による速度であるためカチオンの速度 V は (4) 式となる。

$$V = \bar{C} + v \quad (4)$$

Table 3 より Co³⁺ を例としてイオンプレーティング時の粒子速度を (4) 式により温度 500°C、印加電圧を 2 kV とし計算すると $V = 101.4$ km/s と極めて大きな速度となる。一方、真空蒸着の場合は $\bar{C}$ のみとなり V は 526.9 m/s となる。このようにイオンプレーティングにおける粒子の運動エネルギーが極めて大きいので、蒸着粒子はイオンボンバードによって清浄化された基材表面や成膜中に侵入して緻密な膜を形成し、密着性を向上させたものと考えられる。またイオンプレーティングに

おいてはカチオンは陰極である基材に衝突して、電子をもらって中性粒子となる際にその直径を増し、蒸着膜の密度を増すことも考えられることなど成膜に有利な条件が存在する¹¹⁾。

このようにイオンプレーティングは真空蒸着に比較してつきまわりの良さに加えて多くの利点が考えられるが、今回のような電圧印加法による蒸発物質のイオン化率はせいぜい数パーセント程度であるとの報告¹²⁾もあり、膜質の向上にはさらにイオン化率を高める工夫が重要である。

4.2 蒸着膜の耐食性

Co Cr Al Y 合金はその表面に緻密な Al₂O₃ 層を形成する典型的な Al₂O₃ former 合金である。Y の添加は耐 Spalling 性を向上するといわれている¹³⁾が、今回の実験では蒸着膜中にほとんど含まれていないにもかかわらずきわめて良好な耐熱衝撃性を示したことから、使用環境によっては必ずしもその添加は必要でないかも知れない。また Y の添加は Fe、Ni、Co 基合金の高温耐酸化性を向上させるといわれている一方¹⁴⁾、HCl を含む雰囲気中における NaCl-Na₂SO₄ 塗布試験では腐食量が增大するという報告¹⁵⁾もあり、高温耐食性については不明な点がある。

従来から Ni、Co 基合金の耐食性は Cr 含有量と密接な関係があり¹⁶⁾、ガスタービン温度の低い時代でも満足すべき耐食性を期待するには、少なくとも 15% 以上の Cr 含有量が必要である¹⁷⁾とされ、また合金元素としては Al、Ti が有効であり、Mo、C などが耐食性を阻害するなど化学成分と耐食性に関する多くの論文が発表されている^{18)~20)}。現在のようにガスタービン温度が飛躍的に上昇した条件下では、耐食性に必要とされる有効な金属元素量の最低値は増加する一方、有害元素の作用は益々促進されることが予想される。したがって、これまでの化学組成からの合金の耐食性評価手法をそのまま適用することについては問題があるかも知れないが、いま Lewis-Smith¹⁹⁾らの実験式 (Effective Cr = Cr + 1.1 (Ti) + 0.76 (Al)) を用いて有効 Cr 量を算出すると、Co Cr Al Y 合金は 35.6、U-520 は 23.7、X-45 は 25.8 となり、供試基材に比べはるかに多く、化学成分からもすぐれた耐食性がうかがえる。また、合金中に Al 14% を含む腐食試験環境下でその表面に多量の緻密な Al₂O₃ を形成する Co Cr Al Y 蒸着膜は、従来の 5% 以上の Al を含む合金を Al₂O₃ former とする分類例²¹⁾から見れば、はるかに富化された Al₂O₃ former 合金である。このため合金と熔融灰界面の O²⁻ 活量が増大した場合における basic fluxing 反応²²⁾ Al₂O₃ + O²⁻ = 2AlO²⁻ が起こったとしても、今回の試験条件下ではこれに耐え得

たものと考えられる。

一方、 V_2O_5 - Na_2SO_4 腐食灰による作用に対しては、対 Na_2SO_4 - $NaCl$ 腐食灰ほどの高い抵抗力は認められなかったが、高 Cr, Al 含有の有効性は明瞭である。

5. 結 言

Co Cr Al Y 合金を試作しイオンプレーティング法によってガスタービン翼材の U-520 及び X-45 に蒸着処理した後、その被膜の一般性状及び高温耐食性を調査した結果を要約すると次の通りである。

(1) イオンプレーティング法によって得られた蒸着膜は平滑、緻密であり、また基材との密着性も良好であり、 1100°C 水中投入の繰返しによる熱衝撃試験によっても剥離は認められなかった。

(2) 蒸着膜中の合金元素の分布は基材側で Cr, 外層側で Al, Co が蒸発源成分量より多く認められたが、これは合金元素の蒸気圧、酸素親和力の相違及び蒸着時のイオン化率の影響があらわれたものと考えられる。

(3) V_2O_5 - Na_2SO_4 , Na_2SO_4 - $NaCl$ 合成灰による腐食試験によっても、蒸着膜はすぐれた耐食性を発揮することが認められた。これは蒸着膜表面に緻密な Al_2O_3 を形成する効果が大きな役割を占めているものと考えられる。

以上の結果、今後本処理法を実用化するには使用目的に応じた蒸着膜成分の制御をはじめ、複雑な翼形状のような基材に対する均一処理、さらに Pt^{23} , Hf^{24} などを添加したより高度な耐食性蒸着膜の開発などを行う必要があるものの、ガスタービン翼の耐食性向上には極めて有望である。

末筆ながら、本実験に用いたイオンプレーティング装置は日本電子(株)の御好意により同社の研究用装置を借用して実施したことを付し感謝致します。

(Received November 30, 1981)

文 献

- 1) I. Davies, P. W. Polfreman: *Deposition and Corrosion in Gas Turbines*, 17 (1972).
- 2) たとえば E. P. Talboom, R. C. Elam & L. W.

- Wilson: *NASA CR-72813*, (PWA-4055), (1970).
- 3) G. W. Goward: *MCIC Report*, 75-27, 277 (1974).
- 4) J. Fairbanks: *ibid.*, 429 (1974).
- 5) たとえば Airco Temescal — *Coating Data Sheet* (1979).
- 6) 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会 “ V_2O_5 - Na_2SO_4 合成灰塗布高温腐食試験学振法” (1973).
- 7) RCA LABORATORIES, SEPTEMBER (1962).
- 8) 化学便覧 (改訂 2 版), 丸善 p. 953 (1975).
- 9) D. H. Boone, S. Shene, M. Mckoon: 6th International Conference on Metallurgical Coating, April, (1979).
- 10) G. W. Kaye, T. H. Laby: *Table of Physical & Chemical Constants*, 40 (1968).
- 11) 片山志富: 機械の研究, 33, 1031 (1981).
- 12) 河野 昌: 78' 秋金属臨時増刊号, 93 (1978).
- 13) W. Hessenbruch: *Metalle und Legierungen für hohe Temperature*, Springer, Berlin, (1950).
- 14) たとえば斉藤安俊: 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会第 5 分科会資料 “耐熱合金の高温酸化における希土類元素の役割”, (1981).
- 15) 根本力男: 日本金属学会宿題テーマ研究会「耐熱金属材料の高温腐食」配布資料, (1981).
- 16) J. J. Walters: Study of the hot corrosion of Superalloys, Tech, Rept, AFML-TR-67-297, AVCO/Lycoming Div., Contract No. AF 33 (615)-5212, (1967).
- 17) P. C. Felix: Conf. on Deposition and Corrosion in Gas Turbines, CEGB, London, England, December, (1972).
- 18) H. Lewis & R. A. Smith: 1st Inter. Congr. on Metallic Corrosion, London, 202 (1961).
- 19) W. A. Rentz & Ph. D. Thesis: Rensselaer Polytechnic Institute, (1966).
- 20) M. Kaufman: *Trans. ASM* 62, 590 (1969).
- 21) たとえば川上正博, 後藤和弘, ロバート・A・ラップ, 梶山文夫: 鉄と鋼, 65, 811 (1979).
- 22) W. P. Stroud & R. A. Rapp: Preprint for Atlanta EGS meeting, Oct. (1977).
- 23) R. Lowrie & D. H. Boone: *Thin Solid Films*, 45, 491 (1977).
- 24) D. P. Whittle, I. M. Allam & J. Stringer: Int. Conf. Eur. Fed. Corros. Work. Group, Corros.-Hot Gases Combust. Prod., 185 (1978).