NiAl-X 合金／酸化皮膜界面の微細構造に及ぼす添加元素の影響

Effect of Alloying Element on Microstructure of NiAl-X /Oxide Scale Interface

川田 壮志*・黒川 一哉**・山内 啓**・渡辺 精一**・成田 敏夫***

Soshi KAWATA, Kazuya KUROKAWA, Akira YAMAUCHI, Seiichi WATANABE and Toshio NARITA

(Received January 6, 2006)

In order to clarify spalling mechanism of oxide scale on NiAl, microstructures in the vicinity of NiAl-X(Hf, Zr)/oxide scale interfaces were observed by using TEM. The oxidation tests were done at 1373 K in air for up to 360 ks. In NiAl, many voids were formed at the substrate/ Al_2O_3 interface, leading to spalling of the alumina scale. On the other hand, addition of Hf or Zr to NiAl led to suppression of the void formation, resulting in prevention of spalling of alumina scale. In addition, a Ni-Al-O layer tended to be formed at the interface in NiAl. This demonstrates appreciable increase in oxygen partial pressure and nickel activity at the interface. In fact, GDS measurements indicated depression of the Al concentration in the substrate close to an alumina scale. Consequently, it was speculated that the addition of Hf or Zr led to increase in diffusivity of Al in the substrate and suppression of void formation at NiAl/alumina scale, resulting in prevention of spalling of an alumina scale.

Key Words: Al_2O_3 Scale, High-Temperature Oxidation, NiAl, TEM, Microstructure

1. 緒言

トップコート／アンダーコート (Al-reservoir) 界面で形成される TGO(thermally grown oxide)の成長抑制および耐剥離性向上の成否はトップコートの破壊・剥離に直接関係するため、高温材料システムの寿命に大きな影響を与える。一般に、TGOの厚さは不均一で、厚く形成された部分のトップコート側には圧縮応力 (上下方向)、ボンドコート側には引張応力が生じるため、TGO 内にはクラックが発生しやすく、時にはトップコート内にクラックを生じさせることになる。このように、TGO の破壊・剥離はトップコートの性状やアンダーコートの組成など多くの因子が剥離現象に影響を与えている。著者らは、TGO の剥離性と TGO/下地 (Al-reservoir) 界面のミクロ構造との関係を明らかにするという立場から基礎研究を進めている。

酸化皮膜に破壊・剥離を生じさせる応力には成長応力と熱応力がある。成長応力の原因としては、(a)酸化物生成による体積増加 (Pilling Bedworth モデル)、(b)エピタキシー成長、(c)酸化に伴う組成変化、(d)空孔の集積、(e)酸素の下地金属への固溶、(f)異相の存在、(g)酸化皮膜中での新たな酸化物の生成、(h)多層酸化皮膜の形成、(i)酸化物の相変態など多くの因子が挙げられる。さらに、酸化皮膜の破壊・剥離の防止策としては、(ア)くさび効果、(イ)中間層形成、(ウ)化学結合の向上、(エ)酸化皮膜の塑性変形能向上、(オ)空孔吸収、(カ)酸化皮膜成長機構の変化などが提案されてきた。

NiAl 合金の場合、酸化皮膜は熱応力によって剥離するが、

それをアシストしている成長応力因子のうちの主要因子については明らかになっていない。また、NiAl-X 合金に形成される酸化皮膜の耐剥離性に及ぼす添加元素 X の影響としては、これまでに $\text{Y}^{1-3)}$ 、 $\text{La}^{1)}$ 、 $\text{Hf}^{3)}$ 、 $\text{Zr}^{2-6)}$ 、 $\text{Pt}^{7)}$ など多くの元素の効果が調べられてきている。その中でも、Al よりも酸素親和力が強い Y、Hf、Zr などの元素の添加は耐剥離性の向上に効果的であることが一致した見解となっており、機構としては上記 (ア) や (カ) の作用によると考えられている。しかし、酸化皮膜／下地界面に関する詳細については明らかになっていない。

本研究では β -NiAl—0.1at%X (Zr, Hf) 合金に関して得られた以下の実験を行い、酸化皮膜の剥離性に関する評価を行った。

(1) NiAl および Zr, Hf を添加した合金の酸化皮膜性状のマクロ観察

(2) NiAl/酸化皮膜および NiAl-Zr/酸化皮膜界面のマクロ観察

2. 実験方法

試料は Ni-50wt%Al, NiAl-0.1wt%Zr, NiAl-0.1wt%Hf の組成となるように Ar アーク溶解法により作製した。作製した試料を約 $5.0 \times 3.0 \times 2.0$ mm の大きさに切断した。その試料を耐水研磨紙(#500~1500)で湿式研磨し、仕上げ研磨として $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストでバフ研磨を行った後エタノールで 10 分間超音波洗浄および脱脂した。上記のように作製した試料を 1373 K で最大 360ks の間酸化した。酸化実

* 北海道大学大学院生 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Graduate Student, Hokkaido University (Kita, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan)

** 北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University (Kita13, Nishi8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan)

*** 北海道大学大学院工学研究科 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan)

験には電気炉を使用し、その際の雰囲気は大気中とした。酸化終了後、マイクロ天秤を用いて質量変化を測定した。酸化皮膜の観察及び元素分析には走査型電子顕微鏡(SEM)、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)、グロー放電発光表面分析装置(GDS)、酸化皮膜の同定にはX線回折法(XRD)を用いた。また、集束イオンビーム装置(FIB)を用いて薄膜試料(厚さ 100~200nm)を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて下地/酸化皮膜界面の微細構造観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 NiAl に形成される酸化皮膜

NiAl は 1273 K 以上の温度で保護性の高い α - Al_2O_3 皮膜を形成するが、それ以下の温度ではまず θ - Al_2O_3 を形成し α - Al_2O_3 への変態時に体積収縮のため局所的な皮膜破壊を起こすことが知られている⁸⁾。また、1273 K でも下地合金との大きな熱膨張係数差に起因し、 α - Al_2O_3 皮膜は冷却時に剥離しやすいことが一般的に知られている。ここでは、その主因を調べるため、NiAl に形成された酸化皮膜の構造をマクロ的に観察した結果について述べる。

まず、NiAl と NiAl-X に形成される酸化皮膜の厚さについて検討を行った。NiAl と NiAl-X の 1373 K での酸化挙動の比較を行った結果を Fig.1 に示す。いずれの試料も酸化初期短時間における酸化速度は大きい、約 10 ks 後の酸化速度は極めて小さくなっていることがわかる。酸化皮膜の耐剥離性を評価するうえでその厚さは重要な因子となる。本研究では、添加元素である Hf および Zr が酸化皮膜の成長速度に大きな影響を与えないように、すなわち同一厚さの酸化皮膜で評価できるようにそれらの濃度を極力低く設定しているが、実際添加合金と NiAl に形成される酸化皮膜の厚さは同じ酸化時間であればほぼ同一とみなすことができる。

Fig.2 は、NiAl を大気中 1373 K で最長 100 時間まで酸化した後の表面 SEM 写真を示している。短時間の酸化では、マクロ的には均一な厚さの皮膜にはなっているが、ネットワ-

Fig.1 Mass gain in oxidation of NiAl, NiAl-0.1mol % Zr and NiAl-0.1mol%Hf for up to 360 ks at 1373 K in air.

ク状に酸化物が形成され、局所的に酸化の進行が遅れている部分が見られる。酸化時間の増加とともにネットワーク状酸化物は太さを増し、次第に緻密な酸化皮膜に変化している様子が観察できる。X線回折の結果では、すべての酸化時間で α - Al_2O_3 のみ同定されたが、ネット形状の酸化物は θ - Al_2O_3 の特徴とされており⁹⁾、本酸化温度でも初期には θ - Al_2O_3 の生成が起きていると推察される。

NiAl に形成される酸化皮膜は冷却時に非常に剥離しやすい。その様子を示したのが Fig.3 であり、1373K で 18ks 酸化後空冷した試料の表面 SEM 写真である。(b)は(a)の酸化皮膜剥離部の拡大写真である。EDS 分析によれば、表面酸化皮

Fig.2 SEM surface morphology of oxidized NiAl at 1373 K in air (a) for 18 ks, (b) for 72 ks, (c) for 180 ks and (d) for 360 ks.

Fig.3 SEM images of oxide scale formed on NiAl for 360 ks at 1373 K in air, showing parts of oxide scale detached from substrate.

膜は Al_2O_3 皮膜であり、最表面に白色状に見られる微細な酸化物は $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ であると考えられる。表面酸化皮膜が剥離した下地表面にはボイドを囲むように Al_2O_3 がネットワーク状に形成されている。ボイドの底は素地の NiAl である。このボイドは、 Al_2O_3 皮膜中を Al イオンが優先的に外方拡散した結果生成したカーケンダールボイドと考えられる。このように、NiAl に形成される酸化皮膜の構造は、Outer layer に Al_2O_3 皮膜、界面近傍の Inner layer に Al_2O_3 とボイドが混在する層を持つことがわかった。

以上の酸化皮膜の観察結果から、NiAl 上に形成される酸化皮膜の断面構造を模式的に示したのが Fig.4 である。酸化皮膜の剥離は (Al_2O_3 + ボイド) 層と外層皮膜の界面で起きており、顕著なボイドの存在が外層皮膜と下地との接触面積の低下をもたらし、外層皮膜の剥離を起こしやすくしていることが推察される。

3.2 Zr および Hf 添加の酸化皮膜の剥離に対する効果

上述したように、酸化皮膜の剥離が酸化皮膜と下地の界面で形成されるボイドに強い影響を受けているのであれば、そのボイドを減少させることにより、言い換えると外層皮膜と下地との接触面積を増加させることにより酸化皮膜の耐剥離性の向上が図られることになる。そこで、本研究では、比較的大きな元素である Hf あるいは Zr を添加し、合金中の Al の酸化皮膜側への拡散促進効果について調べてみた。ここで、それらの添加元素は、酸化皮膜/下地界面での濃化や酸化物形成による Al_2O_3 皮膜形成への影響が無視できるように、0.1at% という非常に低い濃度に設定した。

NiAl, NiAl-Zr, NiAl-Hf に形成された酸化皮膜の剥離状況を比較してみると、NiAl に比べ、合金元素を添加した場合、

Fig.4 Schematic illustration of cross-sectional oxide scale formed on NiAl at 1373 K in air.

特に Zr を添加した試料では酸化皮膜の剥離が著しく抑制されることがわかった。Fig.5 は大気中、1373 K での NiAl-Zr および NiAl-Hf を 18 ks 酸化した後の酸化皮膜剥離部を示している。Fig.3 に示した NiAl の場合と比較して、NiAl-Hf, NiAl-Zr の順に下地表面に形成されるネットワーク状酸化物の間のボイドが少なくなっていることが認められ、外層皮膜と下地との接触面積が増加していることがわかる。このような結果は、Zr, Hf の添加により合金中の Al の酸化皮膜側への拡散が促進され、 Al_2O_3 皮膜/下地界面に生成するボイドを埋めるように酸化が進行したことを示唆していると考えられる。

上述した Hf や Zr の添加による Al 拡散の促進効果を確認するために GDS を用いて酸化皮膜直下における Al の濃度分布の測定を行った。Fig.6 は、NiAl, NiAl-Zr, NiAl-Hf を大気中 1373 K で 72 ks 酸化した後の試料における Al 濃度分布を示している。この図では、各合金における Al 濃度分布の状況がわかるように、縦軸の Al 濃度を任意スケールとして真の Al 濃度分布測定結果から少しずらして示している。酸化皮膜/合金界面直下の Al 濃度減少の勾配は、NiAl で最も大きく、NiAl-Hf, NiAl-Zr の順に小さくなっている。この結果は、Zr, Hf の添加による合金中の Al 拡散の促進を意味していると考えられる。

これまでに報告された研究結果をみると、Zr, Hf, Y など活性金属の添加効果として、 Al_2O_3 皮膜結晶粒界への偏析による Al イオンの外方拡散の抑制²⁾、酸化皮膜/下地界面での活性金属酸化物生成によるペグ効果⁴⁾などが提案されてきたが、上述したような合金中 Al 拡散の促進効果によるボイド体積の低減も酸化皮膜剥離に対し重要な因子になっていると考えられる。

3.3 酸化皮膜/合金界面のミクロ構造

上述した Hf, Zr 添加による Al 拡散の促進効果があるとなれば、酸化皮膜やその直下の下地合金に組成・構造変化が生じることが予想される。そこで、酸化皮膜の剥離が最も顕著であった NiAl と最も耐剥離性に優れていた NiAl-Zr に対し、酸化皮膜/合金界面のミクロ構造の観察を行った。ただし、NiAl は酸化皮膜の剥離が著しいため、接合性の良い部分を選んで観察を行った。

Fig.7 は大気中 1373 K で 18 ks 酸化後の NiAl, NiAl-Zr の酸化皮膜/合金界面の高分解能写真を示している。両者とも左下が下地合金、右上が Al_2O_3 皮膜である。EDS による分析結果は、NiAl-Zr では酸化皮膜直下の下地合金の Ni 濃度は Al の濃度とほぼ等しいのに対し、NiAl では Ni 濃度が Al の濃度よりも高くなっている。この結果は GDS 測定結果と一

Fig.5 SEM surface morphology after oxidation at 1373 K for 18 ks in air.
(a) NiAl-0.1 at%Hf and (b) NiAl-0.1 at%Zr

Fig.6 GDS profiles of NiAl, NiAl-0.1 at%Zr and NiAl-0.1 at%Hf oxidized for 72 ks at 1373 K in air.

Fig.7 TEM bright-field images of (a) NiAl and (b) NiAl-0.1 mol%Zr oxidized for 18 ks at 1373 K in air.

致しており、NiAl では界面近傍の Al 濃度低下が顕著であることを示している。ただ、この Al 濃度低下が Ni_3Al 相あるいは Ni 相の生成にまで至っているかどうかについては確認できなかった。このように NiAl では酸化皮膜/合金界面における Ni 活量の上昇に伴って、合金に接した酸化皮膜の領域には約 5nm 厚さの Ni-Al-O から成る層形成されている。この相は、スピネル酸化物 NiAl_2O_4 であると推察されるが相同定はできていない。Ni-Al-O 相あるいは NiAl_2O_4 相は熱力学的にはアルミナ層よりも雰囲気側に形成されるはずであるが、NiAl/ Al_2O_3 皮膜界面に形成したことは界面での酸素分圧および Ni 活量がかなり増加していることを示している。このことは前述した GDS による界面近傍の Al 濃度分布からも裏付けられる。

一方、NiAl-Zr では Ni を含まない Al_2O_3 皮膜が NiAl 相と非常に整合性良く接合している様子が観察できる。なお、酸化皮膜、界面、下地合金のすべてにわたって Zr が濃化している領域の存在は認められなかった。

以上の結果から、NiAl では陽イオン (Al^{3+} と少量の Ni^{2+}) の外方拡散により Al_2O_3 層とともに Ni-Al-O 層を形成することが判った。このことが顕著なカーケンダールボイドの形成の原因と考えられる。一方、NiAl-Zr では合金中の Al 拡散の促進とともに Al_2O_3 皮膜中の酸素イオンの拡散も促進されている可能性がある。それらの効果によって酸化皮膜/合金界面での Al_2O_3 生成がボイド低減をもたらしていると考えられる。

4. 結論

NiAl, NiAl-Zr, NiAl-Hf を大気中、1373 K で酸化し、以下の結果が得られた。

- (1) NiAl の酸化では、Outer layer として Al_2O_3 皮膜、Inner layer として Al_2O_3 がネットワーク状に配置しその中にボイドが存在する層の二層構造を形成する。
- (2) NiAl では合金表面に Ni-Al-O 層を形成するとともに、酸化皮膜の密着性は悪化する。
- (3) NiAl に Zr や Hf を添加することにより、ボイドの生成及び Ni-Al-O 層の形成が抑制され、酸化皮膜の耐剥離性が向上する。

引用文献

- 1) S. Mrowec, A. Gil and J. Jedlinski: *Werkstoffe und Korrosion*, **38** (1987) 563
- 2) E. Schumann, J. C. Young, M. J. Graham and M. Ruhle: *Werkstoffe*

- und Korrosion, **46** (1995) 218
- 3) J. G. Smeggil: Surf. Coat. Tech., **46** (1991) 143
- 4) C. A. Barrett: Oxid. Met., **30** (1988) 361
- 5) J. Doychak, C. A. Barrett, and J. L. Smialek: Corrosion & Particle Erosion at High Temperature, eds. V. Srinivasan and K. Vedula (Warrendale, PA: TMS, 1989) 487
- 6) 柴田義光、高橋英徳、野口学、高島敏行、成田敏夫：材料と環境, **54** (2005) 207
- 7) J. P. Roux, M. W. Brumm, and H. J. Grabke: J. Anal. Chem., **346** (1993) 265
- 8) G. C. Rybici and J. L. Smialek: Oxid. Met., **31** (1989) 275
- 9) W. W. Lee, D. B. Lee, M. H. Kim, S. C. Ur: Intermetallics, **7** (1999) 1361