溶融塩電析法による La を含む Ni アルミナイド表面層の形成とその耐サイクル酸化性

福本 倫久¹ 原 基¹ 成田 敏夫²

¹秋田大学工学資源学部材料工学科

²北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻エネルギー材料講座先端高温材料工学研究室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 695–698

© 2005 The Japan Institute of Metals

Formation of Ni Aluminide Surface Layer Containing La by Molten-Salt Electrodeposition and Cyclic-Oxidation Resistance

Michihisa Fukumoto¹, Motoi Hara¹ and Toshio Narita²

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

²Division of Materials Science and Engineering, Reserch Group of Energy Materials, Laboratory of Advanced High Temperature Materials, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

In order to improve the cyclic-oxidation resistance of Ni, the coating of a Ni aluminide containing La on the Ni was carried out by the electrodeposition of Al and La in a molten salt. The electrodepositions of Al and La were conducted using a potentiostatic polarization method at 1023 K in an equimolar NaCl–KCl melt containing 3.5 mol% AlF₃ and that containing 4 mol% La₂O₃ and 24 mol% NH₄Cl, respectively. Observation and analysis of the cross-section of the specimen after polarization showed that a deposit layer consisting of a thick inner Ni aluminide layer and a thin outer layer containing a large amount of La was formed on the Ni specimen. The cyclic-oxidation resistance of the specimen coated with the deposit layer having the layer containing La as an outer layer was higher than those of the untreated Ni specimen and the specimen coated with deposit layer without La. The scale formed on the specimen coated with the deposit layer without La after the oxidation test was thick and consisted of NiO, whereas the scale formed on the specimen coated with the deposit layer having the layer containing La was extremely thin, and consisted of α -Al₂O₃.

(Received April 25, 2005; Accepted May 26, 2005)

Keywords: electrodeposition, molten salt, Lanthanum, aluminum, high-temperature oxidation, nickel aluminide, coating

1. 緒 言

発電用ガスタービンにおいては、熱効率の向上を目的に燃焼ガスのタービン入口温度の上昇が図られており、次世代型の高効率ガスタービンにおけるタービン入口温度は 1900 K に達するといわれている。現在、ガスタービンプレードには、高温酸化性環境からブレード基材を保護するために遮熱コーティングが施されているが、燃焼ガス温度の上昇は現用の遮熱コーティングの耐環境性の低下を導くことが予想される。このため、次世代型ガスタービンに適用する超寿命・高信頼性遮熱コーティングの実現を目指し、耐酸化性と機械的特性を両立させた拡散バリア型ボンドコートの開発が進められている¹⁾。

拡散バリア型ボンドコートの中でも保護皮膜となるアルミナの形成、維持に寄与する Al リザバー層としては、Al 含有量が高く、高融点材料のアルミナイドが有望である。著者らはこれまで、各種アルミナイドを電気化学プロセスにより膜状に作製することに成功してきた²⁻⁵⁾。電気化学プロセスによる成膜法は、現行の溶射法、将来のボンドコート作製プロ

セスとして期待されている EBIP などの PVD 法に比べ低コストプロセスであるという特長がある。

本研究では Ni アルミナイドにより構成される Al リザバー層を電気化学プロセスにより作製することを目指す、この層の構成金属のうち Al については水溶液を媒体として電析されないため、水を含まない電解質である溶融塩を媒体として電析を行う必要がある。溶融塩を媒体として Al を電析させることにより Ni アルミナイド系リザバー層の形成を試みることも本研究の大きな特徴である。

一方、Ni アルミナイドは Al を多く含むため、高温酸化性環境でアルミナ皮膜を生成し、耐酸化性を維持する⁶⁾。しかし、熱サイクルを受ける環境では、アルミナ皮膜の劣化、剥離が起こり、耐酸化性を低下させることが知られている。このような Ni アルミナイド上に生成するアルミナ皮膜の耐剥離性を向上させるには、La などの希土類元素の少量添加が有効であるとの報告がある⁷⁾。そこで、本研究では、Ni アルミナイド層上に La の電析を行い、La を少量含む Ni アルミナイド層の作製を試みた。La も Al と同様に水溶液を媒体として電析できないことから、溶融塩を媒体とした電析を試みた。

以上の電気化学プロセスにより作製した Ni アルミナイド表面層の耐酸化性を, 1423 K の大気中におけるサイクル酸化試験により評価した。

2. 実験方法

カソード基板試料には Ni を用いた。これを 10 mm × 10 mm × 1 mm の大きさに切断したものを電極試料とした。電解浴には, 当モル組成の NaCl-KCl 塩をベース塩として用いた。Al の電析においては, この中に電析金属のイオン源として AlF_3 を添加した。La の電析においては, ベース塩の中に La_2O_3 ならびに NH_4Cl を添加し, 浴中において 973 K に保持することにより,

の反応を進行させることで塩化物の形で La イオンを添加した。電析実験中には Ar ガスを流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。照合電極には, 外径 $\phi 6 \text{ mm}$, 長さ 500 mm のムライト管の中に NaCl-KCl-AgCl (45 : 45 : 10 mol%) 混合塩を入れ, この中に Ag 線を浸漬したものを使用した。対極のアノード電極には, 直径 $\phi 6 \text{ mm}$, 長さ約 50 mm の黒鉛棒を使用した。

カソード分極曲線の測定は, 電位掃引法 (掃引速度: $1.7 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$) により行った。電析は, カソード分極曲線の測定により明らかになった Al および La 各イオンの還元電位において定電位分極することにより行った。電析実験後, 電解浴から試料を取り出し, 試料表面に付着した塩を水洗いにより除去した後, 試料断面を SEM ならびに EPMA により観察, 分析した。さらに電析物の同定を, X 線回折法により行った。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

La を含む Ni アルミナイド層を形成した試料の耐サイクル酸化性を評価するために, 1423 K の大気中においてサイクル酸化試験を行った。サイクル酸化試験は 1 サイクルを 3.6 ks として行った。サイクル酸化試験後の試料は, その断面を SEM および EPMA により観察, 分析した。さらに, 生成したスケールを XRD により同定した。

3. 結果および考察

3.1 カソード分極挙動

Fig. 1 に, 1023 K の NaCl-KCl に 3.5 mol% の AlF_3 を添加した熔融塩中および 4 mol% の La_2O_3 と 24 mol% の NH_4Cl を添加した熔融塩中における純 Ni 試料のカソード分極曲線を示す。比較のために, 添加塩を含まない熔融塩中における結果を合わせて示す。 AlF_3 を添加した熔融塩中では, -0.8 V 以下の電位域においてカソード電流が上昇し, AlF_3 を添加していない熔融塩中に比べ大きなカソード電流が認められた。したがって, -0.8 V 以下の電位域において Al イオンの還元反応が起こっていることがわかった。一方, NaCl-KCl 塩中に La_2O_3 と NH_4Cl を添加すると, -1.2 V 付近よりカソード電流が上昇し, La_2O_3 および NH_4Cl を添加していない熔融塩中に比べカソード電流が大きくなった。したがって, -1.2 V 以下の電位域では式 (1) の反応により生

Fig. 1 Cathodic polarization curves of Ni measured at 1023 K in the NaCl-KCl melts with and without 3.5 mol% AlF_3 and in the NaCl-KCl melts with and without 4 mol% La_2O_3 -24 mol% NH_4Cl .

Fig. 2 Cross-sectional micrograph and concentration profiles of Ni and Al across Ni specimen after electrodeposition of Al.

成する La イオンが関与した還元反応が起こっていると考えられる。

3.2 電析物の形態および組成

Fig. 2 に, 1023 K の NaCl-KCl-3.5 mol% AlF_3 熔融塩中, -1.4 V に 3.6 ks 定電位分極することにより Al を電析させた Ni 試料の表面近傍断面の SEM 写真 (反射電子線像) と電析層の断面をラインに沿って EPMA により分析した結果を示す。Ni 上には, 厚さ約 $20 \mu\text{m}$ の電析層の生成が認められる。ライン分析により, 電析層は Al を約 56 at% を含む Ni-Al 合金であることがわかった。X 線回折により, この層

Fig. 3 Cross-sectional micrograph and concentration profiles of Ni, Al and La across Ni specimen after electrodepositions of Al and La.

が NiAl と Ni₂Al₃ により構成されることが確認された。

Fig. 3 に、同じ条件で Al を電析させた後、次いで NaCl-KCl-4 mol% La₂O₃-24 mol% NH₄Cl 熔融塩中、-2.0 V に 0.18 ks 定電位分極することにより La を電析させた Ni 試料の表面近傍断面の SEM 写真(反射電子線像)と電析層の断面をラインに沿って EPMA により分析した結果を示す。Ni 上には Fig. 3 に示したものと同様の Ni アルミナイドから成る電析層が形成されたが、電析層の表面部に La を多く含む層が形成されたことがわかった。X 線回折により La を多く含む層の同定を試みたが、回折強度が小さく同定できなかった。

3.3 電析処理試料の耐酸化性

Fig. 4 に、Fig. 2 および Fig. 3 に示した 2 つの試料の 1423 K の大気中におけるサイクル酸化試験の結果を示す。比較のために電析処理をしていない Ni 試料の結果も合わせて示す。純 Ni は激しい酸化反応により酸化増量を大きく増大させた。La を含まない Ni アルミナイド層をコーティングした Ni 試料は、20 サイクル以降わずかに酸化増量が増加し、80 サイクルを過ぎた時点でスケールの剥離による大きな質量減少を示した。これに対し、La を含む Ni アルミナイド層を被覆した Ni 試料は、さらに酸化増量が小さくなり、スケールの剥離による質量減少も見られなかった。

Fig. 5 に、サイクル酸化試験後の各試料の表面近傍断面の SEM 写真(反射電子線像)と各構成元素の特性 X 線像を示す。未処理の試料では NiO から成るスケールが厚く生成していた。La を含まない Ni アルミナイド層を被覆した試料では、未処理試料よりもスケール厚さは薄くなったが、スケー

Fig. 4 Mass gain-number of cycles curves of Ni specimens with Al and Al-La deposits during cyclic-oxidation at 1423 K in air, in comparison with that of Ni specimen without the deposit.

ル構成物は、未処理試料同様 NiO であった。一方、La を含む Ni アルミナイド層を被覆した試料は、スケールは著しく薄くなり、スケール中に Al が濃化していることがわかる。X 線回折の結果、このスケールが α-Al₂O₃ であることが確認された。

Fig. 6 に、Fig. 5 に示した Ni アルミナイド層を被覆した 2 つの Ni 試料の試料断面をラインに沿って EPMA 分析した結果を示す。両試料とも、酸化試験前に形成された Ni アルミナイド層が消失したことがわかる。La を含まない Ni アルミナイド層を被覆した Ni 試料においては、スケール直下の金属中に Al の含有は認められなかった。この試料において Ni アルミナイド層が消失したのは、Al₂O₃ 皮膜の剥離と再生による Al の消費と Ni アルミナイド中の Al の下地 Ni への拡散に依るものと推察される。また、この試料では NiO から成るスケールが観察されたが、このスケールは Ni アルミナイド層が完全に消失してから生成したものと考えられる。一方、La を含む Ni アルミナイド層を被覆した Ni 試料においては、スケール直下の金属中に Al が 10 at% 含まれていた。また、α-Al₂O₃ から成る薄いスケールが下地 Ni 中に楔状に入り込んでおり、生成スケールの下地との密着性が高いことがわかった。この試料において下地 Ni 中に Al が含まれたのは、Ni アルミナイド層中の Al は下地 Ni 中に拡散するものの、Ni アルミナイド層上に生成する α-Al₂O₃ 皮膜の剥離がほとんど起こらず、α-Al₂O₃ 皮膜の再生のために Al をほとんど消費することがなかったことに依ると推察される。このように、La を含む Ni アルミナイド層を被覆した試料では、Ni アルミナイド層が消失しているにもかかわらず、耐剥離性の高い α-Al₂O₃ 皮膜が生成し、これにより高い耐サイクル酸化性を示したものと考えられる。

4. 結 言

熔融塩電析法により金属 Ni 上に La を含む Ni アルミナ

Fig. 5 Cross-sectional micrographs and X-ray characteristic images of each element of Ni specimen without deposit and Ni specimens with Al and Al-La deposits after cyclic-oxidation at 1423 K in air.

Fig. 6 Cross-sectional micrographs and concentration profiles of Ni, Al, La and O across Ni specimens with Al and Al-La deposits after cyclic-oxidation of 100 cycles in air at 1423 K.

ド層の形成を試み、この層で被覆されたNiの耐サイクル酸化性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) Ni基板上にAlの熔融塩電析を行うことにより、Niアルミナイド層が形成され、さらにその上にLaの熔融塩電析を行うことにより、Laを含むNiアルミナイド層が形成さ

れた。
(2) サイクル酸化試験の結果、Laを含むNiアルミナイド層で被覆された試料は、未被覆試料およびLaを含まないNiアルミナイド層で被覆された試料に比べ、高い耐サイクル酸化性を示した。

本研究の一部は、文部科学省研究費・特別推進研究(課題番号：16001004)により行われたものである。関係各位に深く感謝します。

文 献

- 1) T. Narita, M. Shoji, Y. Hisamatsu, D. Yoshida, M. Fukumoto and S. Hayashi: *High Temperature Corrosion and Protection 2000*, (ISIJ, 2000) pp. 351-357.
- 2) M. Fukumoto, M. Hara, Y. Sato, T. Kidachi and T. Nagataki: *J. Japan Inst. Metals* **66**(2002) 684-689.
- 3) M. Fukumoto, M. Hara and T. Nagataki: *Zairyo-to-Kankyo* **51**(2002) 510-515.
- 4) M. Fukumoto, M. Hara and T. Fujimori: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* **54**(2003) 798-805.
- 5) M. Fukumoto, T. Nagataki and M. Hara: *Journal of the Society of Materials Engineering for Resources of Japan* **16**(2003) 7-13.
- 6) H. J. Grabke, M. W. Brumm and B. Wagemann: *Mater. Corros.* **47**(1996) 675-677.
- 7) St. Mrowec, A. Gil and A. Jedliński: *Werkst. Korros.* **38**(1987) 563-574.